

矿物——成矿与找矿*

赵振华 严爽

ZHAO ZhenHua and YAN Shuang

中国科学院广州地球化学研究所,中国科学院矿物学和成矿学重点实验室

Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2018-10-20 收稿, 2018-12-20 改回.

Zhao ZH and Yan S. 2019. Minerals and relevant metallogeny and exploration. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1):31–68, doi: 10.18654/1000-0569/2019.01.03

Abstract Advances in rapid successful developments of laser in situ quantitative analysis techniques making mineral to be an important indicator for the study of mineral deposit geochemistry and its exploration. Collecting the achievements of trace element geochemistry study of magnetite, apatite, garnet, titanite, zircon, chlorite and epidote etc., the discrimination of ore deposits classification, mineralization dating, reconstruction of mineralization oxygen fugacity, mineralization processes and ore-forming sources, and mineral exploration are introduced. Classification of different ore deposits can be discriminated in terms of the trace element contents and their association of widespread common accessory minerals. The in-situ LA-ICP-MS and SIMS dating of single particular of ore or paragenesis minerals, such as cassiterite, columbite-tantalite, hematite, hydrothermal zircon, apatite, garnet and calcite etc. have provided high precision mineralization ages. The concentrations and/or of redox sensitive elements with multivalence such as Fe, V, Mn, Ce and Eu in accessory minerals can offer great potential in obtaining reliable proxy and estimates of redox conditions for mineralization processes. Systematic variations of trace element and isotopic ratio from the core to the rim of garnet oscillatory zonation are used to fingerprinting of the change or source of ore-forming fluids. The typical trace element ratios of hydrothermal alteration minerals (epidote and chlorite) such as Ti/Sr, Ti/Co, V/Ni, Mg/Sr have shown a linear function of radial distance from the porphyry Cu deposit center. Accordingly these minerals can be an indicator and important tool for assessment and exploration of porphyry and skarn deposits.

Key words Single grain mineral; Trace element; In-situ analysis; Classification of mineral deposit; Mineralization dating; Oxygen fugacity; Indicator mineral

摘要 单颗粒矿物微量元素激光原位定量分析测试数据的大量积累和研究,使矿物成为矿床地球化学研究和矿床勘查的重要示踪剂。本文重点选择磁铁矿、磷灰石、石榴子石、榍石、锆石、绿泥石和绿帘石等的原位分析研究所得的认识,介绍单颗粒矿物成分组合及变化在矿床类型划分、成矿年龄测定、氧逸度、成矿过程与物质来源、找矿与勘探等方面的应用。不同矿床类型中普遍存在的矿物,如磁铁矿、磷灰石等的微量元素含量及组合差异,提供了矿床类型识别的标志。单颗粒矿物,特别是矿石矿物和密切共生矿物如锡石、铌钽铁矿、赤铁矿、石榴子石、方解石等的原位定年,使成矿年龄的直接准确测定成为现实。矿物中变价元素,如 Fe、V、Mn、Ce、Eu 含量和/或比值的变化,指示了成矿过程氧逸度及其变化特点。从矿物核部到震荡环带与边部的微量元素含量或同位素组成的变化,示踪了成矿过程中流体来源或性质的变化。斑岩和矽卡岩矿床中与成矿作用关系密切的蚀变矿物,如绿泥石、绿帘石的形成温度、特征微量元素比值,如 Ti/Sr、Ti/Co、V/Ni、Mg/Sr 等,与距矿床中心距离呈线性函数关系,可定量预测距矿床中心的距离,使以绿泥石、绿帘石为代表的找矿指示矿物研究迅速发展。

关键词 单颗粒矿物;微量元素;原位定量分析;矿床分类;成矿年龄测定;氧逸度;矿物示踪

中图法分类号 P57; P61

* 本文受国家自然科学基金-新疆联合重点基金项目(U1203291、U1603244)和国家自然科学基金项目(41273056)联合资助。

第一作者简介:赵振华,男,1941年生,研究员,元素地球化学专业,E-mail:zhzhao@gig.ac.cn

自然界的成岩成矿作用最终都呈现为具有特定成分的矿物形式,类质同象置换造成矿物具有多种微量元素组合,它们记录了由矿物组成的岩石和矿床形成过程和特征,对反演成岩成矿地球化学特征及找矿勘查具有重要意义。传统的矿物学研究重点在其化学组成、物理性质、标型、晶体结构、系统矿物学研究(郭承基,1954,1965;彭志忠,1962;叶大年,1988;徐国风和邵洁涟,1979;王濮等,1982)。20世纪20年代到70年代末,成因矿物学相继在前苏联出现,但受分析测试技术的限制,其研究内容局限于常量元素及部分容易用光谱半定量测试的微量元素。20世纪80年代后,随着找矿和特殊材料的需求,成因矿物学(陈光远等,1984,1987)和矿物物理与矿物合成研究获得了迅速发展(马尔福宁,1984;陈丰等,1995),特别是随着电子探针(EPMA)、X-射线荧光光谱、等离子体光谱,尤其是二次离子质谱(SIMS)、激光等离子质谱(LA-ICP-MS)等微区、原位、定量分析测试技术的迅速发展,使矿物学发展进入了一个全新阶段。矿物中微量元素含量、赋存状态和分布特征积累了大量原位、定量数据。二十一世纪初,激光等离子体技术的普及和离子探针质谱的发展,使矿物中许多传统同位素(如Sr、Pb、S)和非传统同位素(如Fe、Cu、Mo、Ca、Mg、Zn、V等)组成为成岩、成矿作用过程和找矿标志的建立提供了可靠依据(Gregory *et al.*, 2015; Gao *et al.*, 2018)。这些研究中不仅涉及许多重要的矿石矿物,如磁铁矿、黄铁矿、辉钼矿、锡石、白钨矿、赤铁矿等,而且越来越多的脉石和副矿物,如石英、方解石、绿泥石、绿帘石、石榴子石、磷灰石、锆石、金红石、独居石等,成为矿床学和地球化学的重要研究对象。而电子探针的背散射(BSE)、能量散射X-射线能谱(EDS)和透射电镜(TEM)技术揭示了矿物中微量元素赋存型式,特别是纳米级矿物,为深入剖析成矿过程和物质来源开辟了矿物学和矿床地球化学新的研究领域(赵振华,2016)。

本文重点介绍近20多年来矿物微区、微量元素(同位素)组成、同位素定年等研究成果在成矿与找矿方面的应用。

1 矿床类型划分

矿床类型可根据赋矿岩石类型、蚀变类型和组合、矿石矿物组合、矿床形成构造背景等特征立型和判断。随着矿物微量元素含量和组合研究的深入,特别是一些特征矿物的单颗粒、原位微量元素含量定量分析资料,为建立一定矿床类型的综合特征及相关矿床类型的识别提供了新的依据。

1.1 磁铁矿

磁铁矿分子式为 Fe_3O_4 : ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}\text{VI}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$,空间群Fd3m, $Z=8$,属等轴晶系,反尖晶石结构;全部 Fe^{2+} 、50% Fe^{3+} 占据八面体位置。其四面体和八面体位置可进入大量微量元素,如: Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Mo^{4+} 、 W^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 As^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等(Dare *et al.*, 2012; Nadoll *et al.*, 2014; Deditius *et al.*, 2018)。

磁铁矿中具有指标意义的微量元素是Ti、Al、Mg、Mn、V、Cr、Co和Ni等,我国学者在二十世纪八十年代开始就对不同矿床类型的3000个磁铁矿进行了成分分析,划分出六种不同的成因类型:岩浆中副矿物型、岩浆熔离铁矿型、火山-次火山型、热液型、矽卡岩型和沉积变质型(林师整,1982)。在磁铁矿 TiO_2 - Al_2O_3 - MgO 三角图解中划分了花岗岩区、玄武岩区、辉长岩橄辉岩区、角闪岩区、金伯利岩区、热液及矽卡岩区、热液及镁矽卡岩区、沉积变质区、热液叠加区和碳酸盐岩区,分别对应于不同类型的岩浆岩和相关矿床(陈光远等,1987;张德全和雷蕴芬,1992)。Dupuis and Beaudoin(2011)利用电子探针测试方法对全球111个不同类型矿床的磁铁矿微量元素进行了系统测试,获得了2000多个测试数据,据此将这些矿床划分为13种类型,包括:IOCG型(铁氧化物铜金)矿床、基鲁纳型磷灰石-磁铁矿矿床、BIF(条带状)型铁矿

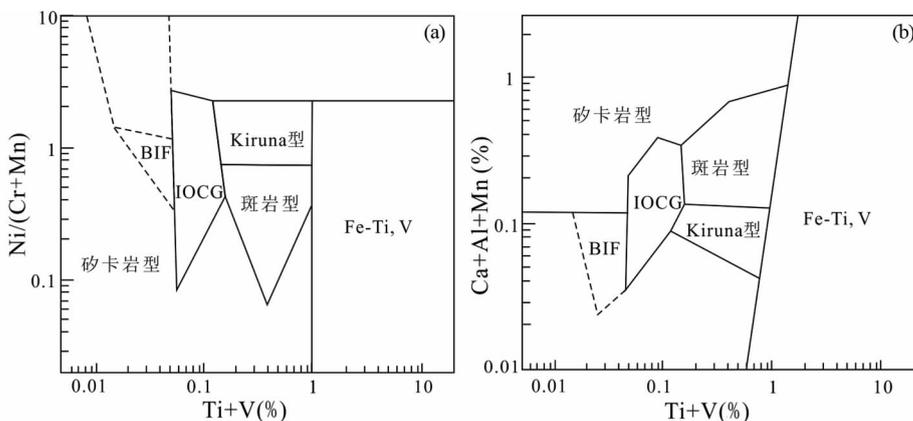


图1 磁铁矿微量元素的矿床类型识别(据 Dupuis and Beaudoin, 2011)

Fig. 1 Discriminant diagram for average Fe-oxide trace element compositions from different deposits (after Dupuis and Beaudoin, 2011)

床、斑岩铜矿床、太古代斑岩铜金矿床、太古代 Opemiska 型脉状铜矿床、矽卡岩型铁-铜-铅-锌矿床、岩浆硫化物型铜-镍-铂族矿床、VMS 型铜锌矿床、沉积岩赋存铅锌矿床、铬铁矿床、钒钛磁铁矿和钒矿床。根据 Ni-Cu-PGE 识别 VHM 型矿床并给出了识别流程图, 根据 Ni + Cr-Si + Mg 区分 Ni-Cu-PGE 和 Cr 矿床, 根据 Ni/(Cr + Mn₀-(Ti + V)) 或 (Ca + Al + Mn)-(Ti + V) 指示 IOCG、基鲁纳型、斑岩型 Cu、条带状铁建造、矽卡岩 Fe、Ti 和 V 矿床 (图 1)。

然而, 磁铁矿识别矿床类型的微量元素图解遇到了越来越多的挑战, 例如, 磁铁矿受到溶解、再沉淀、氧化-出溶 (形成细粒 Fe-Ti-Al 片晶) 和/或重结晶而发生再平衡 (Hu *et al.*, 2015), 受结晶后热液流体影响容易发生扩散重置 (Cooke *et al.*, 2017), 使磁铁矿成分发生改变, 如 Si、Mg、Ca、Al、Mn 和 Ti 等含量发生明显变化。因而用 Dupuis and Beaudoin (2011) 的磁铁矿微量元素进行矿床类型识别会出现多解。实际上图解中的不同矿床类型之间的分界线不是截然的, 而是过渡的。有些图解中的元素含量之间差别很大, 如 Ca + Al + Mn 的 Ca 与 Al、Mn 含量有数量级差别, Ca 的含量也常常是磁铁矿中包裹体引起 (Nadoll *et al.*, 2015; 见本文 6.2 有关矿物纳米包裹体介绍)。因此, 应仔细研究进行原位微量元素分析的磁铁矿的结构。

在上述各种矿床类型中, 火成岩型矿床的磁铁矿 V、Ti 含量明显高于热液型磁铁矿, 而基鲁纳型矿床磁铁矿比 IOCG 型矿床明显低 Cr、高 V (Knipping *et al.*, 2015), 因此, 可根据 V-Ti 和 Cr-V 图解区分它们。在用磁铁矿微量元素含量和组合识别矿床类型时, 用 LA-ICPMS 分析不同类型矿床中磁铁矿的 Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Hf、Ta、W、Pb 等, 按进入磁铁矿的相

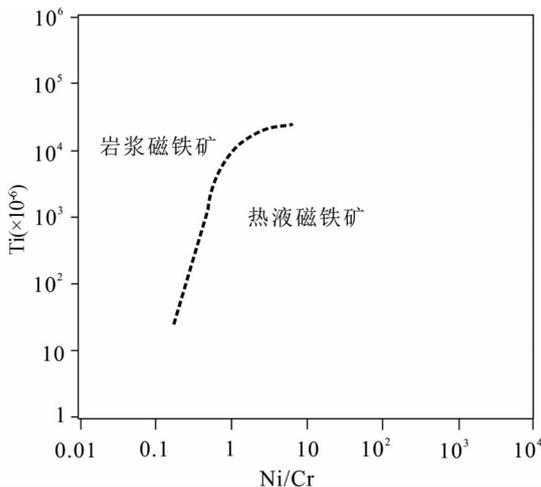


图2 磁铁矿 Ti-Ni/Cr 区分岩浆和热液型矿床 (据 Dare *et al.*, 2014)

Fig. 2 Plot of Ti vs. Ni/Cr ratio in magnetite to distinguish magmatic and hydrothermal settings (after Dare *et al.*, 2014)

容性增加顺序构筑图解, 提出了 Ti-Ni/Cr 图解区分岩浆型和热液型磁铁矿 (图 2, Dare *et al.*, 2014)。Nadoll *et al.* (2015) 用激光等离子体质谱分析了美国西南 5 个斑岩 Cu-Mo 矿床和矽卡岩矿床以及日本内带未成矿的岩基中花岗闪长岩的 177 个磁铁矿样品, 对分析数据用统计学的变元归一化方法 (variable principal normalization, 参考 IBM, 1989, 2011^①), 计算了磁铁矿 Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Ga 等元素的判别测定值 (discrimination measures value), 用以区分识别岩浆型、热液型及镁或钙矽卡岩型矿床。计算后的测定值代表了元素识别能力的程度, 识别能力强的元素具有高值, 而识别能力低的具有低值。在计算尺寸 (computed dimension) 的二维图中, 靠近图中原点的不具备识别能力 (图 3, Nadoll *et al.*, 2015)。

这些计算结果及图解表明, 矽卡岩中热液磁铁矿关键元素是 Mg 和 Mn, 热液斑岩磁铁矿的关键元素是 Mg、Ti、V、Mn、Co 和 Zn, 而火成岩磁铁矿的关键元素是 Ti、Mn、Al、Zn 和 V。Nadoll *et al.* (2015) 还提出了区分矽卡岩型、斑岩型及斑岩 + 矽卡岩型矿床类型的 (Al + Mn)-(Ti + V) 图解 (图 4)。

1.2 磷灰石

磷灰石属六方晶系, 分子式通式为: $M_{10}(Z_4O_6)_X_2$, 式中 M = Ca、Sr、Pb、Na、REE、Ba、Mn 等; Z = P、As、Si、V、Cr、S、B、N、Ge 等; X = F、OH、Cl、Br、I 等。M 由两种位置构成, 即配位数为 7 的 Ca2 位置和配位数为 9 的 Ca1 位置; Z 主要由 P^{5+} (以 PO_4^{3-} 形式) 占据, 配位数为 4, 可以被其它高价阳离子 (如 Si^{4+} 、 S^{6+} 、 As^{5+} 和 V^{5+} 等) 替换; X 为附加阴离子 F^{-} 、 Cl^{-} 和 OH^{-} 等。磷灰石组矿物至少有 29 种。

磷灰石的晶格和化学特点使其具有较高稳定性和抗风化能力, 其晶体结构能容受较大的结构畸变, 允许多种多样的元素置换 (Hughes and Rakovan, 2002; Pan and Fleet, 2002; Prowatke and Klemme, 2006), 具有较高的矿物/熔体、矿物/流体微量元素分配系数, 成为重要的成岩成矿示踪矿物。

Mao *et al.* (2016) 选择了加拿大不列颠哥伦比亚省 30 个岩浆-热液矿床, 包括 IOCG 铜矿床、基鲁纳型铁氧化物-磷灰石矿床 IOA、斑岩 Cu-Au 矿床、造山型 Ni-Cu 矿床和矽卡岩型 Au-Co 矿床、Pb-Zn 矿床。碳酸岩型矿床 29 个 (侵入杂岩); 未矿化 11 个。上述矿床和未成矿样品磷灰石颗粒共 922 个。用电子探针和激光等离子体质谱对它们进行了分析, 发现 Mg、V、Mn、Sr、Y、La、Ce、Eu、Dy、Yb、Pb、Th 和 U 等元素含量, 在不同类型矿床中的磷灰石微量元素含量和组合明显不同, 对分析数据用 GAS 软件中判别投影分析 (Discrimination

① IBM (1989, 2011) SPSS, Copyright IBM Corporation 1989, 2011, http://pic.dhe.ibm.com/infocenter/spssstat/v20r0m0/index.jsp?topic=%2Fcom.ibm.spss.statistics.cs%2Fmca_screws_discrim.htm

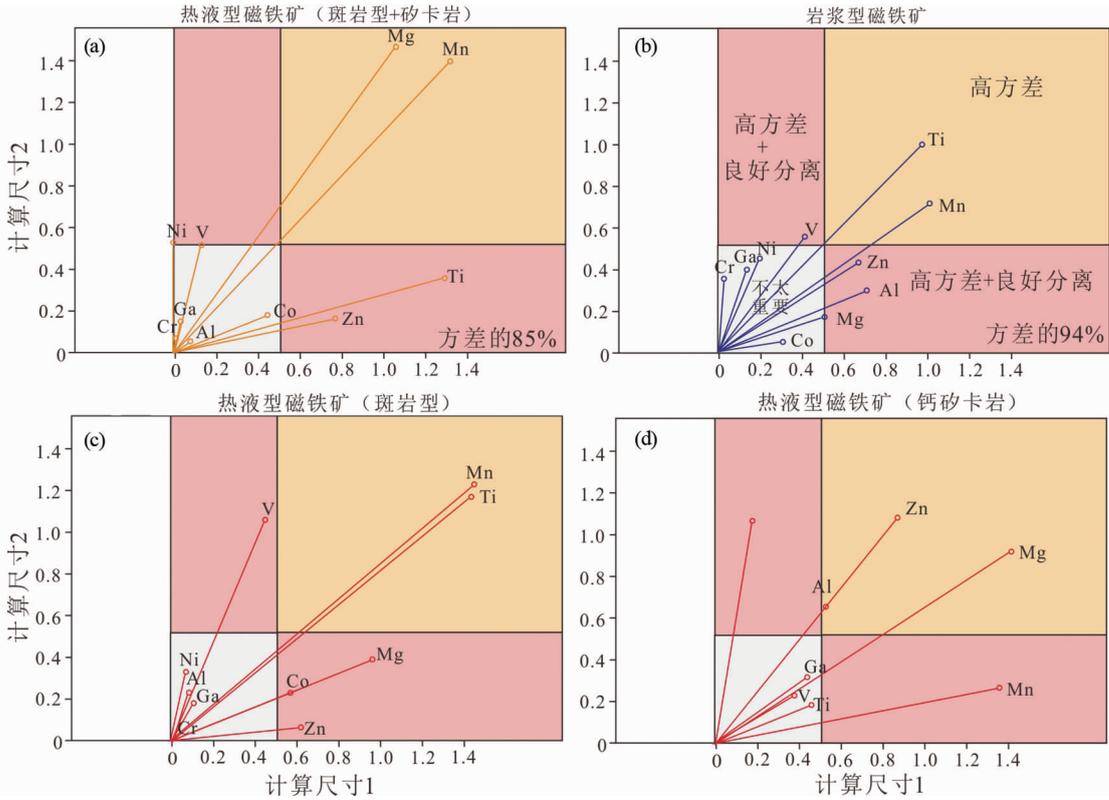


图3 磁铁矿微量元素变元归一化测定值区分不同矿床类型(据 Nadoll *et al.* ,2015)

Fig. 3 Discrimination diagrams for Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn and Ga for different type of ore deposits (after Nadoll *et al.* , 2015)

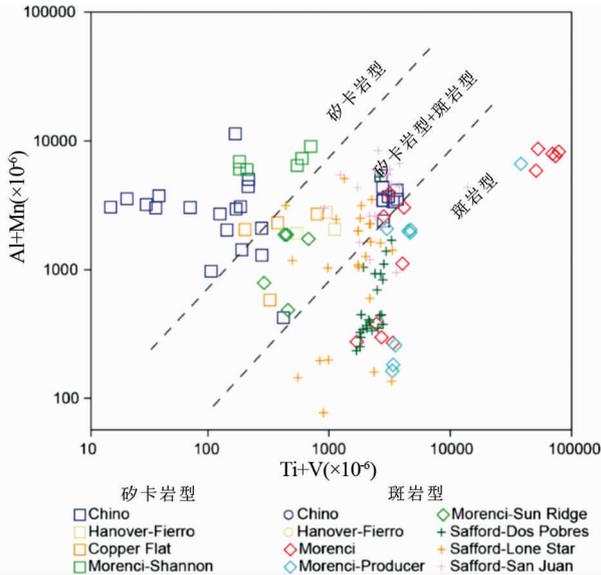


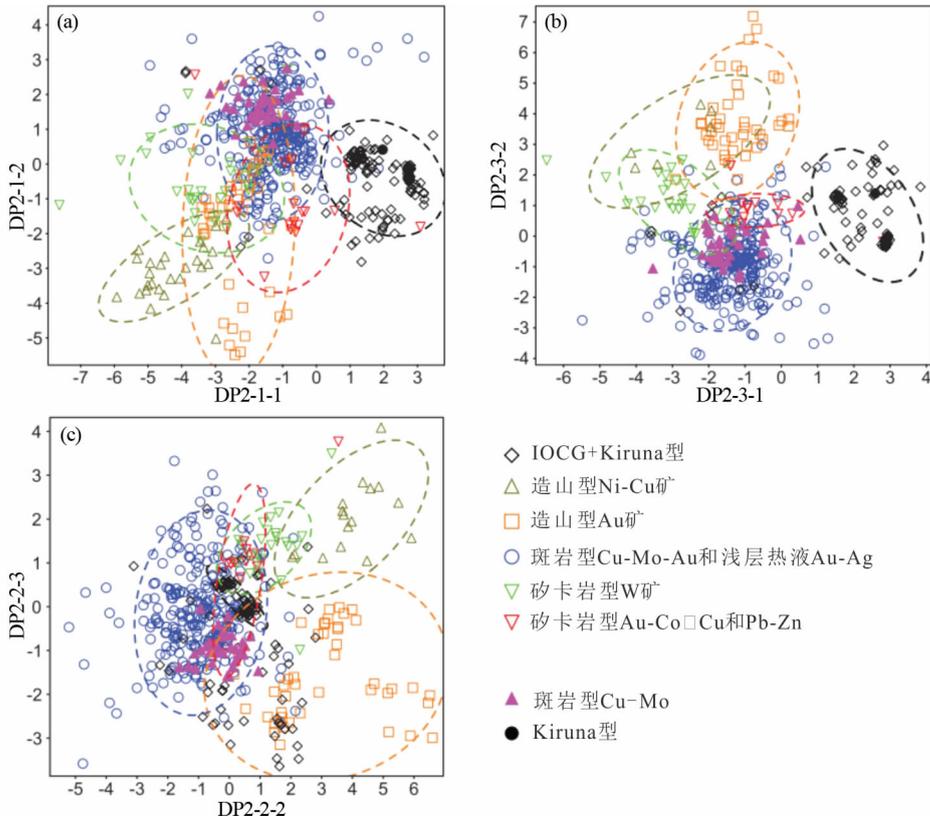
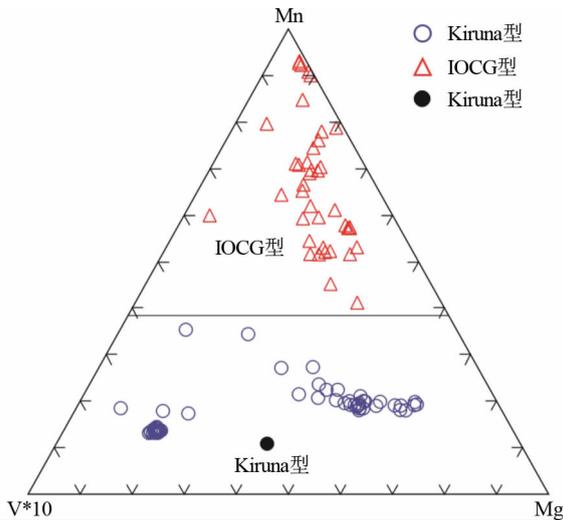
图4 区分砂卡岩型、斑岩型及斑岩+砂卡岩型矿床类型的 (Al + Mn)-(Ti + V)图解(据 Nadoll *et al.* ,2015)

Fig. 4 Ti + V vs. Al + Mn diagram for hydrothermal magnetite from the examined deposits (after Nadoll *et al.* , 2015)

projection analysis- DPA), 不同类型矿床可用线性判别函数构建最佳判别图。各种矿床类型的判别分四步进行,即步骤 I, II, IIIa 和 IIIb, 每步对应的判别函数及相关微量元素综合于表中(见该文表 5), 不同类型矿床在相应图解中分布在不同区域,例如在步骤 I 中,用判别函数 DP1-1 和 DP1-2 和表中对应的不同元素计算后作图(图略),图中可划分出碳酸岩型、各种矿床类型及未成矿型三组不同类型,图中未成矿的与各种矿床类型分布区有重叠,可用 Sr-Zr 及 Cl-Eu/Eu[#] 作图区分。第二步则是对第一步中聚集的各种矿床类型,如斑岩 Cu-Au-Mo、浅成 Au-Ag、IOCG、砂卡岩型、造山型 Au 和造山型 Ni-Cu 矿床,分三个图解 (DP2-1-1)-(DP2-1-2)、(DP2-2-2)-(DP2-2-3)、(DP2-3-1)-(DP2-3-2) 进行区分(图 5), Mn、Y、Ce、Eu、Dy、Yb、Th 和 U (± Mg ± Sr ± Pb) 等元素被选入这三组图解判别函数计算。第三步 (IIIa) 是上述步骤中被分出的各种类型斑岩和砂卡岩型矿床,是用 (DP3-1)-(DP3-2) 及 (DP3-1)-(DP3-3) 作图。第四步 (IIIb) 是判别 IOCG 角砾型和基鲁纳型矿床,用 (DP4-1)-logU 及 Mn-10V-Mg 作图(图 6)。

不同类型矿床中磷灰石微量元素含量和组合特征如下:

碳酸岩型: REE 分异最强, LREE 富集, (La/Yb)_N (35 ~ 872); 高 V (< 1.6 × 10⁻⁶ ~ 1466 × 10⁻⁶), Sr (1800 × 10⁻⁶ ~ 22498 × 10⁻⁶), Ba (1.8 × 10⁻⁶ ~ 275 × 10⁻⁶), Nb (0.4 × 10⁻⁶

图5 不同类型矿床磷灰石微量元素判别函数图解(据 Mao *et al.*, 2016)Fig. 5 Discrimination diagrams for apatites from different ore deposits (after Mao *et al.*, 2016)图6 角砾和基鲁纳型 IOCG 矿床的磷灰石 Mg-10V-Mn 图解(据 Mao *et al.*, 2016)Fig. 6 Mg-10V-Mn ternary plot, showing boundary between apatites from breccia- and Kiruna-type IOCG deposits (after Mao *et al.*, 2016)

$\sim 19 \times 10^{-6}$), W 最低($0.05 \times 10^{-6} \sim 0.55 \times 10^{-6}$), 无明显 Eu 异常($\text{Eu}/\text{Eu}^\#$: 0.9 ~ 1.2);

碱性斑岩 Cu-Au 矿床: V 高 ($< 2.5 \times 10^{-6} \sim 337 \times 10^{-6}$), 高 S ($< 0.08\% \sim 0.45\%$), Ce 异常范围大 ($\text{Ce}/\text{Ce}^\#$: 0.9 ~ 1.7);

钙碱性斑岩 Cu-Au-Mo 矿床: 高 Mn ($334 \times 10^{-6} \sim 10934 \times 10^{-6}$), Eu 异常变化大 ($\text{Eu}/\text{Eu}^\#$: 0.2 ~ 1.1, 平均 0.4);

IOCG 铜矿床及基鲁纳型铁氧化物-磷灰石矿床 IOA: Eu 异常变化大 ($\text{Eu}/\text{Eu}^\#$: 0.2 ~ 1.5), Mn 低 ($40 \times 10^{-6} \sim 5753 \times 10^{-6}$);

造山型 Ni-Cu 矿床、矽卡岩型 Cu 矿床、Au-Co 矿床及 Pb-Zn 矿床, 杂质阳离子含量低。

1.3 绿帘石

分子式通式为 $\text{A}_2\text{M}_3[\text{T}_2\text{O}_7][\text{TO}_4](\text{O}, \text{F})(\text{OH}, \text{O})$, 属单斜晶系。式中 A = Ca, Mn^{2+} , Sr, Pb, REE 及其它二价阳离子; M = Al, Fe^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} 和 REE; T = Si。可简单表示为 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ 。绿帘石组矿物包括了斜帘石(富 Sr)、钒帘石、红帘石和锰红帘石等。其典型形成温度 $> 280^\circ\text{C}$ 。绿帘石常存在于斑岩系统的蚀变带、矽卡岩及区域变质岩中。斑岩系统中的绿帘石富集斑岩热液流体携带的并与其结构相容的元素, 如 As, Sb, Zn, Pb 以及 Au, Ag, Bi(可能呈纳米级包裹体)。相反, 变质绿帘石明显贫上述元素及 Ta, U, Th, 相对富 Hf, Y, HREE, 因此, 可据此区分

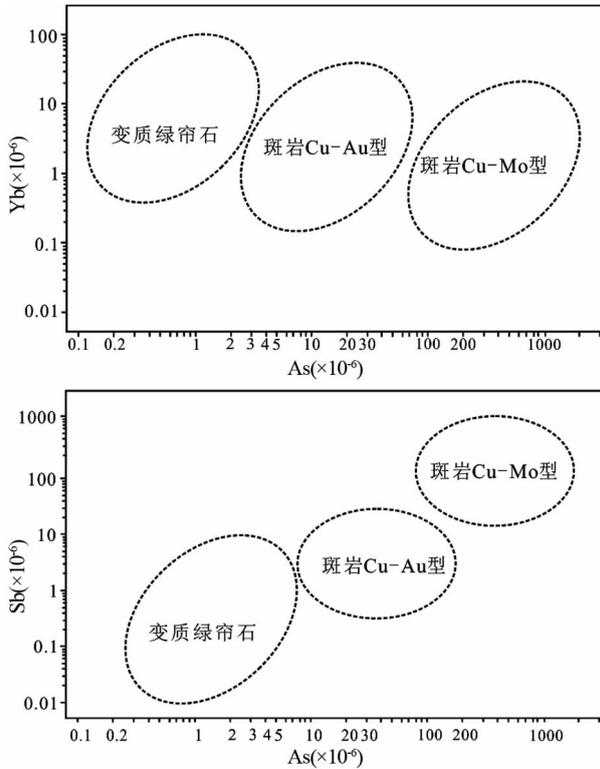


图7 绿帘石 As-Yb 和 As-Sb 区分不同类型矿床(据 Wilkinson *et al.*, 2017)

Fig. 7 Epidote compositions from Cu-Au and Cu-Mo porphyry systems compared with metamorphic chlorite (after Wilkinson *et al.*, 2017)

矿床类型(图7, Wilkinson *et al.*, 2017)。

2 成矿年龄测定

由于 K-Ar、Ar/Ar 和 Rb-Sr 等同位素体系的低封闭温度, 易受成矿过程的多期和蚀变、叠加作用的扰动, 难以给出准确的成矿年龄数据。此外, 缺乏合适的矿物和相关的定年方法, 使成矿年龄测定成为长期困扰矿床学研究的瓶颈。二十世纪末激光原位定量测试技术的快速发展, 为成矿年龄测定开辟了广阔前景, 一系列矿石矿物和脉石矿物成为直接测定成矿年龄的对象, 特别是矿石矿物原位精确定年技术的建立为成矿年龄的直接测定提供了非常有意义的手段。例如, 矿石矿物: 辉钼矿 (Re-Os)、锡石 (U-Pb)、赤铁矿 (U-Pb)、白钨矿 (Sm-Nd)、黑钨矿 (U-Pb)、黄铁矿 (Rb-Sr; Re-Os)、独居石 (U-Th-Pb)、铈钨铁矿 (U-Pb)、闪锌矿 (Rb-Sr)、磷钇矿 (U-Pb)、沥青铀矿; 脉石矿物: 方解石 (Sm-Nd; U-Pb)、石榴子石 (U-Pb, Sm-Nd)、金红石 (U-Pb, Lu-Hf)、磷灰石 (U-Th-Pb)、石英包裹体 (Rb-Sr)、榍石 (U-Pb)、沥青 (U-Pb) 等。

更精确定年方法的建立, 如化学蚀蚀同位素稀释热离子质谱分析 (CA-ID-TIMS) 使同位素定年达到更高水平。下面

仅就一些近些年发展迅速的矿物定年做简单概括。

2.1 热液锆石

单颗粒锆石 U-Pb 原位定年为岩浆矿床或与岩浆岩密切相关的热液及矽卡岩等矿床成矿年龄测定提供了重要资料。然而, 对于岩浆热液或变质热液矿床中的锆石, 由于岩浆岩高演化的熔体-流体或变质流体沿锆石晶体边缘、裂隙或晶格缺陷处进行的交代、改造作用, 形成复杂的锆石形态和内部结构, 其 U-Pb 系统受到扰动或重置, 复杂的年龄谱难以代表成矿(或变质)年龄, 对这些热液蚀变作用较为彻底的锆石晶域进行微区定年, 可以得到热液蚀变作用的准确年龄 (Liati *et al.*, 2002), 但保留 U-Pb 体系的封闭性未被重置的区域, 其 U-Pb 定年是原生锆石形成的地质年龄。在文献中相应的出现了热液锆石名称, 它不是一严格的术语, 一般泛指从含水流体中或受流体交代结晶形成的锆石。Hoskin (2005) 概括了热液锆石形成的三种明显不同的机制: 岩浆锆石(或变质锆石)在热流体中发生溶解后再次结晶 (dissolution-reprecipitation), 形成新生锆石 (Tomaschek *et al.*, 2003); 实验表明在低温条件 (120 ~ 200°C) 下, 因放射性衰变而遭受晶体结构损伤的锆石与流体发生离子交换, 导致晶体结构的恢复 (structural recovery) (Geisler *et al.*, 2003); 或中低温条件下流体中的 $ZrSiO_4$ 因饱和(局部饱和?)而直接沉淀结晶 (Dubinska *et al.*, 2004)。热液锆石形成的温度范围从岩浆到热液过渡的晚期岩浆系统 600°C 到深成中温成矿系统的 300°C。在越来越多的热液矿床中发现了不同类型的热液锆石, 因此, 必须对热液锆石进行矿物学和地球化学研究, 才能识别其年龄值的确切意义。

热液锆石颗粒呈自形、半自形至它形, 半透明或暗棕色, 晶体棱柱不发育, 甚至消失, 如我们发现, 在内蒙巴尔哲钠闪石碱性花岗岩有关的 REE-Nb-Be-Zr 超大型矿床中热液锆石晶形呈四方双锥或板状 (Yang *et al.*, 2014; 图8)。热液锆石沿岩浆锆石边缘生长一般呈几十微米的边, 有的呈细脉穿插于其他矿物中。热液锆石内部结构常呈多孔洞、筛状, 含原生流体包裹体和典型热液矿物(如电气石、黄铁矿、绢云母等)。

热液锆石背散射 (BSE) 图像一般不具有环带, 阴极发光 (CL) 暗淡, 明显不同于岩浆锆石。与岩浆锆石明显不同, 热液锆石的高场强元素, 如 Ti、Nb、Hf、U 和 Th 等含量高, 稀土元素含量较高, 虽然重稀土含量仍相对较高, 但轻稀土含量明显增加 ($(Sm/La)_N$ 约 1.5 ~ 4.4, 岩浆锆石约 22 ~ 110), 球粒陨石标准化型式近于平坦, Ce 正异常明显降低 ($Ce/Ce^{\#}$ 约为 1.8 ~ 3.5, 岩浆锆石约为 32 ~ 49), 据此, Hoskin (2005) 用 $(Sm/La)_N$ -La 和 $Ce^{\#}/Ce-(Sm/La)_N$ 作图区分岩浆锆石与热液锆石 (图9)。

低温热液中锆石对铅相容性增加 ($D_{Pb}^{锆石/流体}$ 高达 4.2, 而 $D_{Pb}^{锆石/熔体}$ 仅为 0.001), 使得热液锆石普通铅含量高, 是鉴别热液锆石的一种标志 (Hoskin and Schaltegger, 2003), 例如

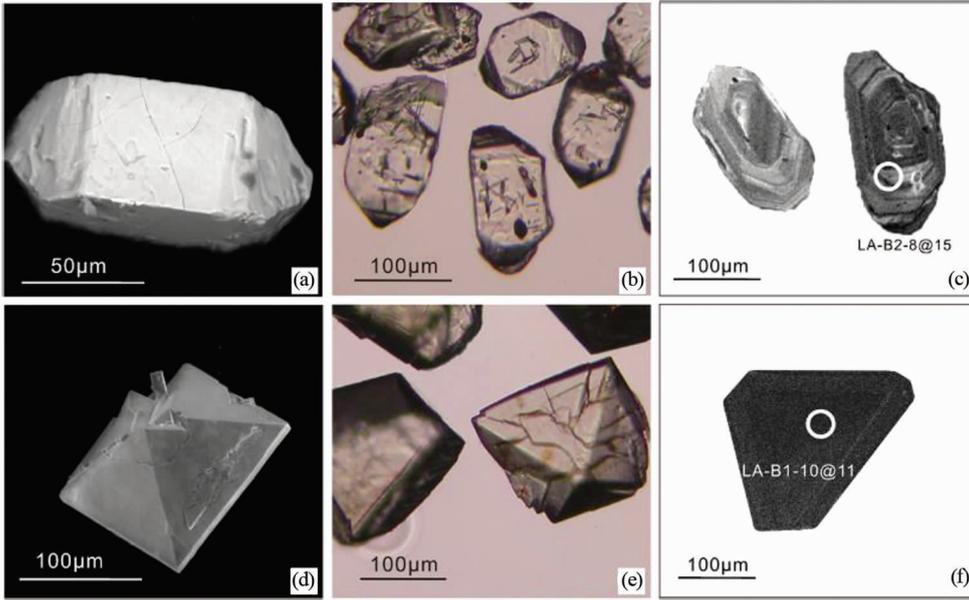


图8 内蒙巴尔哲钠闪石碱性花岗岩有关的 REE-Nb-Be-Zr 超大型矿床中岩浆 (a-c) 与热液锆石 (d-f) 晶体形态 (据 Yang *et al.*, 2013)

(a, d) 扫描电镜图; (b, e) 透射电镜图; (c, f) 阴极发光图

Fig. 8 Morphology of magmatic (a-c) and hydrothermal (d-f) zircon grains from the Baerzhe riebeckite granite, Inner Mongolia (after Yang *et al.*, 2013)

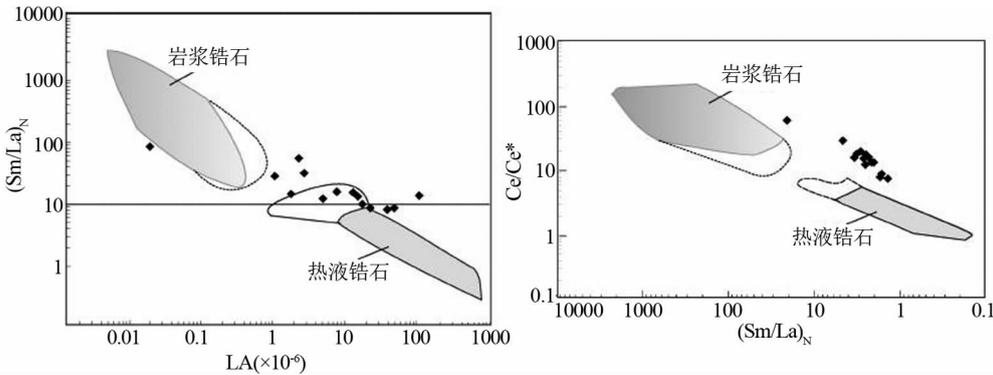


图9 河北东坪蚀变碱性正长岩中热液改造锆石 (据赵振华等, 2010; 底图据 Hoskin, 2005)

Fig. 9 Hydrothermal reformed zircon of alkaline synite from Dongping, Hebei, China (after Zhao *et al.*, 2010; Hoskin, 2005)

胶东乳山金矿含金石英脉中的锆石具有较高的普通铅 ($^{206}\text{Pb} = 2.00\% \sim 15.88\%$, 胡芳芳等, 2004), 粤西河台含金石英脉中热液锆石也有类似特点 (翟伟等, 2006)。

热液锆石的微区、原位 U-Pb 定年, 为与热液活动有关的矿床, 如斑岩矿床、各种类型热液矿床成矿年龄的测定和成矿过程特征研究提供了可靠的对象, 例如, 胡芳芳等 (2004) 用 SHRIMP 技术测得胶东乳山金矿含金石英脉中热液锆石的 U-Pb 年龄为 $117 \pm 3\text{Ma}$; 我们对河北东坪与碱性正长岩有关的金矿钾质-硅质蚀变岩和含金石英脉中热液锆石 U-Pb 获得了 $385 \sim 389\text{Ma}$ 和 147.8Ma 年龄, 显示了东坪金矿的叠加成矿特点 (赵振华等, 2010; Bao *et al.*, 2014)。李长民等 (2010) 在东坪钾质-硅质蚀变岩矿石中热液锆石获得了

140.3Ma 。Zhou *et al.* (2012) 对德兴斑岩铜矿大脉型矿石中热液锆石 U-Pb 定年, 获得了 $106.5 \pm 0.9\text{Ma} \sim 100.9 \pm 3.5\text{Ma}$ 年龄, 据此认为德兴斑岩铜矿还存在一次早白垩世晚期的 Cu(-Au?) 成矿作用事件 (与华南早-晚白垩世浅成热液 Cu-Au-Ag 成矿事件一致), 叠加于大规模的主成矿事件 (171Ma) 之上; Yang *et al.* (2013) 对内蒙巴尔哲与钠闪石碱性花岗岩有关的 REE-Nb-Be-Zr 超大型矿床中热液锆石 U-Pb 定年为 $123.5 \pm 3.2\text{Ma}$ 。

综合上述, 用锆石 U-Pb 定年确定与热液活动有关矿床 (如斑岩矿床、各种类型热液矿床) 成矿年龄的关键是有效区分从成矿流体中直接生长的热液锆石和从围岩中捕获的岩浆锆石或变质锆石。通过锆石形貌、结构、背散射图、阴极发

光、微量及稀土元素组成、矿物或流体包裹体特征等的系统分析和综合研究,可以较好地地区分含金石英脉中的不同成因锆石,在此基础上进行 SHRIMP 或 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 微区原位定年,可以获得可靠的成矿年龄。

2.2 榍石

榍石 CaTiSiO_5 , 属单斜晶系,是岩浆岩和变质岩中普遍的含 U-Pb 副矿物。U 进入榍石晶格,其含量范围 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 。在岩浆岩、绿片岩、蓝片岩和角闪岩相变质岩中普遍存在,在钙质岩石中,甚至可在麻粒岩相中存在,也常产在热液矿床中。榍石对 U-Pb 同位素具有高的封闭温度 ($650 \sim 700^\circ\text{C}$, Frost *et al.*, 2001)。变质榍石可形成记录岩石全部复杂变质历史信息的 U-Pb 系统。因此,自 Tilton and Grunfelder (1968) 最先用同位素稀释热电离质谱分析方法 (ID-TIMS) 测定榍石 U-Pb 年龄以来,它被越来越多地用于岩浆岩形成、变质变形作用 (Corfu and Grunsky, 1987; Carr, 1991; Essex and Gromet, 2000; Frost *et al.*, 2001; Buick *et al.*, 2001; Köksal *et al.*, 2004)、热液蚀变的定年研究 (Jemielita *et al.*, 1990; Romer *et al.*, 1994; Corfu and Stone, 1998; Whitney and Olmsted, 1998; de Haller *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2010)。

为避免已有标样较普遍存在普通 Pb 含量较高,和/或含有矿物包裹体的缺点,Spandler *et al.* (2016) 提供了新的榍石标样 MKED1,用同位素稀释-热离子质谱分析 (ID-TIMS) 其 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为 $1521.02 \pm 0.55\text{Ma}$ 、 $1518.87 \pm 0.31\text{Ma}$ 和 $1517.32 \pm 0.32\text{Ma}$,它可用于 LA-ICP-MS U-Pb 定年(适于从前寒武纪到新第三纪)和 Sm-Nd 同位素比值原位测定。

Li *et al.* (2010) 用 LA-ICP-MS 分析测定了大冶铜录山 Cu-Fe-Au 矿床中的不同产状的榍石的微量元素成分和 U-Th-Pb 年龄,获得了 $136.0 \pm 1.5\text{Ma}$ 和 $120.6 \pm 2.3\text{Ma}$ 两组年龄,前一组年龄与过去用锆石 U-Pb 定年数据一致,由榍石测定新获得的 120Ma 与区内石英闪长岩的钠长石岩墙年龄一致。产于矽卡岩矿石中被绿帘石包裹的榍石为 $135.9 \pm 1.3\text{Ma}$,而包裹在方解石中的榍石为 121Ma。可根据岩浆型榍石强烈富集轻稀土和热液型榍石强烈亏损轻稀土明显不同的型式区分它们(见后文本文图 23)。

上述榍石的年龄数据表明,铜录山 Cu-Fe-Au 矿床形成经历了两期独立的热液事件,早期 136Ma 形成铜录山 Cu-Fe-Au 矽卡岩矿床,成矿与石英闪长岩有关,遍及大冶地区;而晚期的应与钠长石岩墙有关,可能在本区形成新的矿床。目前,除在变质岩、岩浆岩中榍石定年及地球化学开展了很多研究外,在长江中下游 Fe-Cu 矿床、云南三江地区、新疆准噶尔等 Cu 多金属矿床研究中相继发表了多篇榍石地球化学及定年成果 (Li *et al.*, 2010; 孙金凤等, 2012; 朱乔乔等, 2014b)。

2.3 锡石

锡石 SnO_2 属于四方晶系金红石族矿物,其晶格中可容

纳较高含量的 U ($\times 10^{-6}$ 级),普通 Pb 含量低,且 ^{206}Pb 含量明显高于 ^{207}Pb 含量,使其成为同位素定年的潜力矿物 (Gulson and Jones, 1992)。锡石可在岩浆或热液大范围 P-T 条件下形成,稳定性强,抗热液蚀变和风化;封闭温度较高,从扩散动力学理论计算表明,锡石对 U-Pb 的封闭温度比较高(微米级的锡石颗粒中 Pb 封闭温度为 560°C , 1 mm 大小的锡石颗粒封闭温度可达 850°C (张东亮等, 2011),高于其成矿温度。在大多数地质条件下,其同位素体系容易保持封闭状态。Marini and Botelho (1986) 首次提出利用锡石 U-Pb/Pb-Pb 同位素体系测定锡矿床的形成时间, Gulson and Jones (1992) 首次利用 U-Pb 同位素稀释法获得南非 Bushveld 杂岩体中与花岗岩有关的 Zaaiploots 锡矿的锡石 U-Pb 年龄为 $2099 \pm 3\text{Ma}$ 。我国学者利用原位 LA-ICP-MS 分析技术开展了华南 W-Sn 矿床中锡石成矿年龄的大量研究 (刘玉平等, 2007; 马楠等, 2013; Yuan *et al.*, 2008, 2011; 袁顺达等, 2010; 李开文等, 2013; 王志强等, 2014; Li *et al.*, 2016; 张东亮等, 2011; Zhang *et al.*, 2015, 2017, 2018; 王小娟等, 2014; Guo *et al.*, 2018)。王小娟等 (2014) 对都龙锡锌多金属矿床曾认为属喷流沉积的层状矽卡岩以及石英脉和萤石脉中锡石用 LA-MC-ICP-MS 进行 U-Pb 定年,年龄范围为 $82.0 \sim 96.6\text{Ma}$,结合近年来都龙矿区成岩-成矿研究成果,表明锡(以及钨、钼、铜等)成矿作用主要为晚白垩纪,与燕山晚期老君山花岗岩浆热液关系密切。大量锡石 U-Pb 年龄的获得,也改变了对我国华南 W-Sn 成矿的时空分布传统认识, Yan *et al.* (2018) 对粤东地区 Sn 多金属矿床的锡石 U-Pb 定年研究获得了 $139.8 \sim 136.5\text{Ma}$ 年龄,这与南岭地区 W-Sn 成矿集中在 $160 \sim 150\text{Ma}$ 和滇东南、桂西 Sn 多金属成矿集中在 $95 \sim 80\text{Ma}$ 不同,粤东地区 Sn 多金属成矿集中在 $145 \sim 135\text{Ma}$ 。

2.4 石榴子石

石榴子石可以赋存于变质岩、碎屑沉积岩和岩浆岩等不同类型的岩石中,也是地幔的一种重要组成矿物 (Baxter *et al.*, 2013; Wood *et al.*, 2013)。石榴子石的生长和稳定温度范围从低于 300°C 到高达 2000°C ,压力范围从一个大气压到 25GPa (Baxter *et al.*, 2013)。石榴子石的同位素定年开始主要是 Sm-Nd、Lu-Hf 和 Pb-Pb 等时线法,和同位素稀释热离子质谱 (ID-TIMS) U-Pb 溶液定年 (Baxter and Scherer, 2013; Bird *et al.*, 2013; Cheng *et al.*, 2008; Herwartz *et al.*, 2012; Kirchenbaur *et al.*, 2012; Neishein *et al.*, 2012)。这些方法均用样量大,化学处理流程较长,需要同位素稀释剂,成功率低,特别是 U-Pb 溶液法的分析取样空间分辨率低,难以避开高铀微小矿物包体,其广泛应用受到极大的限制。近年来,随着激光原位分析技术的发展,开始利用 LA-ICP-MS 微区原位定年技术研究石榴子石 U-Pb 定年。目前,已对矽卡岩型矿床中钙铁-钙铝榴石 (Seman *et al.*, 2017; Deng *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2018)、正长岩中的钙铁榴石 (Deng *et al.*, 2017)、碳酸岩和碱性杂岩中的钛榴石 (Yang *et al.*, 2018) 等进

行了 U-Pb 定年,为岩浆定位和热液过程的成岩成矿作用和变质 $P-T-t$ 过程提供直接年龄资料。例如, Deng *et al.* (2017) 对河北东坪金矿碱性正长岩中石榴子石 U-Pb 定年,获得了 389 ± 3 Ma, 对湖北大冶和河北邯邢矽卡岩型铁矿富钙铁榴石获得了 129 ± 2 Ma 和 130 ± 1 Ma; 严爽(未发表数据)对西天山查岗诺尔铁矿石石榴子石 U-Pb 定年分别为 314.42 ± 0.72 Ma、 317.6 ± 1.3 Ma、 326.3 ± 4.1 Ma 和 311.9 ± 4.3 Ma。上述 U-Pb 定年的石榴子石成分主要集中在钙铝榴石-钙铁榴石之间。

2.5 赤铁矿

赤铁矿含有可达测量水平的 U。Ciobanu *et al.* (2013) 首次报道了用 LA-ICP-MS 测定澳大利亚 Olympic Dam IOCG 型矿床中赤铁矿的 Pb-Pb 年龄, Courtney-Davies *et al.* (2016) 用同样方法测定了两个 IOCG 型矿床中赤铁矿的 U-Pb 年龄。对赤铁矿定年的挑战在于缺少适合的外标样的基质匹配, 必须减少基体效应。Pb-Pb 法适于古老年龄样品, U-Pb 法适于中生代和新生代年龄样品。对于年轻赤铁矿样品定年困难在于初始 Pb 的干扰, 必须进行普通 Pb 校正。Zhou *et al.* (2017) 研究了云南姚安 Au 矿中赤铁矿, 其 U 含量范围 $3.6 \times 10^{-6} \sim 101 \times 10^{-6}$, 平均 $(46.2 \pm 30.5) \times 10^{-6}$; Th 含量范围 $< 0.04 \times 10^{-6} \sim 4.19 \times 10^{-6}$, 平均 $(1.4 \pm 1.3) \times 10^{-6}$ 。用 LA-ICP-MS 测定了赤铁矿 U-Pb 年龄(以 91500 锆石为外标样), 获得了 30.2 ± 3.8 Ma 年龄, 并对矿床中独居石进行 U-Th-Pb 定年(SIMS 测定)和锆石 U-Pb 定年(分别为 31.7 ± 0.7 Ma 和 32.8 ± 0.3 Ma), 其结果一致, 证实了该方法的可靠性, 也表明赤铁矿有潜力成为年轻样品年龄测定矿物, 特别是以氧化物为主的花岗质-热液系统。

2.6 金红石

金红石 TiO_2 , 存在于岩浆岩、变质岩和热液蚀变产物中。 U^{4+} 和 U^{6+} 与 Ti 离子半径相近, 因此可通过离子替换进入晶格, 其 U 含量具有相当大的变化范围 ($0.01 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6}$)。金红石对 U-Pb 同位素的封闭温度 $> 500^\circ\text{C}$ (Meihold, 2010; Li *et al.*, 2003; 李秋立等, 2013), 其普通 Pb 含量非常低, 因此, 金红石是具有高 U/Pb 比值的矿物, 适宜于 U-Pb 定年体系。卡琳型金矿是最大型的热液金矿, 但由于缺乏合适的矿物用于年龄测定, 其准确的成矿年龄测定长期难以解决。Pi *et al.* (2017) 对云南者桑卡林型金矿中热液金红石进行了 SIMS 原位 U-Pb 定年, 标样为 DXK 金红石, 获得了 213.6 ± 5.4 Ma 年龄, 与区域内三叠纪 W-Sn 矿床成矿年龄一致。

2.7 方解石

方解石属三方晶系, 一般含有 $10n \times 10^{-9}$ 到 $n \times 10^{-6}$ 甚至 $10n \times 10^{-6}$ 的 U, Pb 含量很低, 一般 $< 1 \times 10^{-6}$, 因此, 其 U/Pb 比值很高, 适合用于定年。早在二十世纪八十年代就开

始了碳酸盐的定年研究, 如 Moorbath *et al.* (1987) 首次用 Pb-Pb 等时线法测定了南非太古代叠层石灰岩的年龄; Smith and Farquhar (1989) 测定了加拿大安大略泥盆纪灰岩珊瑚次生方解石年龄; Jahn *et al.* (1990) 用 Pb-Pb 法测定了南非太古代 Schmidtsdrift 建造碳酸盐年龄。这些方法均是将样品化学分解、同位素分离后测定年龄。Li *et al.* (2014) 用 LA-ICP-MS 与 TIMS 相结合, 用锆石 91500 和 NIST 玻璃为标样, 测定了中生代菊石方解石胶结物 U-Pb 年龄, 开创了 LA-ICP-MS 原位测定方解石年龄的新途径。值得强调的是, Roberts *et al.* (2017) 用 LA-ICP-MS 与同位素稀释热离子质谱法 (ID-IRMS 或 ID-TIMS) 相结合, 测定了美国德克萨斯二叠纪礁复合体 Walnut Canyon 水成岩墙方解石(样品 WC-1)的 U-Pb 年龄, 年龄值为 254.4 ± 6.4 Ma, 该样品 WC-1 已被推荐为方解石 U-Pb 原位定年的标样, 解决了方解石定年时标样基质匹配 (matrix-matched) 的问题。Coogan *et al.* (2016) 用 LA-ICP-MS 和 WC-1 标样测定了全球 8 处上部洋壳中方解石的 U-Pb 年龄, 结果表明在地壳增生后很快就形成碳酸盐, 上部洋壳的蚀变记录了全球环境变化特点, 据此提出上部洋壳蚀变在控制海洋化学和碳长期循环中起了重要作用。Parrish *et al.* (2018) 用上述方法和标样测定了英格兰南岸构造断裂带灰岩中方解石的年龄 ($37 \sim 31$ Ma), 认为始新世的 Pyrenean 造山形成了英格兰南岸的褶皱变形。

方解石是多种矿床中重要的脉石矿物, 方解石形成年龄的测定将给成矿年龄及成矿过程的研究提供重要资料。

2.8 黑钨矿

黑钨矿 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, 单斜晶系, 广泛产于与花岗岩有关的石英脉型、云英岩型和斑岩型矿床中, 可在较大的温度、压力范围内稳定 ($300 \sim 900^\circ\text{C}$, $0.5 \sim 2$ kbar), 在热液条件下可在较大氧逸度范围稳定 (Hsu, 1976; Wood and Samson, 2000; Innen and Cuney, 2005; Che *et al.*, 2013)。黑钨矿 U 含量高 ($10n \times 10^{-6} \sim 100n \times 10^{-6}$), Pb 含量低 ($n \times 10^{-6}$)。

黑钨矿 U-Pb 定年可信度的有用信息较少, Harlaux *et al.* (2018) 认为黑钨矿 U-Pb 定年困难是由于黑钨矿的 U-Pb 系统容易受地质过程和实验室的样品处理等多种过程干扰。如结晶后流体矿物反应可形成第二代黑钨矿或原生黑钨矿被第二代矿物交代, 如钨铁矿和/或白钨矿, 造成 U、Pb 重新分布。第二是多数已发表的 U-Pb 定年的黑钨矿 U 含量均很高 ($> 100 \times 10^{-6}$), U 进入黑钨矿有三种可能的机制 (Harlaux *et al.*, 2018): 一是 8 配位 U^{4+} (离子半径 0.89 \AA) 置换晶格中的 Fe^{2+} (0.78 \AA) 和 Mn^{2+} (0.83 \AA); 同时形成一空位; 二是 U 来自高 U 的显微包体, 如烧绿石或铌钽铁矿, 这些包裹体在黑钨矿结晶过程中被圈闭在黑钨矿中, 或是由出溶形成。因此, 在晚期过程中的黑钨矿形成明显不同的两个独立 U-Pb 系统; 三是 U 存在于黑钨矿的流体包裹体中的含水相中。欲获得可靠的应用定年的黑钨矿样品, 就必须用综合研究的方法, 包括黑钨矿矿物学观察、主元素的化学分析、LA-ICP-MS

分析 U-Pb 同位素筛选样品,而后对合适样品用热离子质谱进行 U-Pb 定年。这其中,矿物 X 射线层析成像(X-ray computed tomography)可定量测定显微裂隙或显微矿物相体积,例如,对法国中央地块 St-Melany 钨矿黑钨矿样品的 CT 成像测定,其显微矿物包体和/或晶体缺陷所占体积比例约 3.5%,这样小的比例对 U-Pb 定年影响很小。Harlaux *et al.* (2018)对该区黑钨矿 U-Pb 定年表明,法国中央地块 W-Sn 矿床形成三个时期:333 ~ 329Ma,与同造山和大规模过铝浅色花岗岩侵位同时;317 ~ 315Ma,与晚造山伸展和同构造花岗岩(315 ~ 310Ma)同时;298 ~ 374 Ma,后造山伸展,与地块内海西带二叠纪火山作用有关,最年轻的年龄反映了黑钨矿结晶后晚期蚀变作用。上述黑钨矿定年资料揭示法国中央地块钨成矿经历了约 40Myr。

为选择适于 U-Pb 定年黑钨矿样品,在背散射基础上的矿物样品层析成像,或透射电镜分析,是选择不含或含包裹体很少的样品的有效方法。

2.9 铌钽铁矿

铌钽铁矿(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₅, U 含量高, Pb 含量低,是可用于 U-Pb 定年的矿物。Aldrich *et al.* (1956)首次用同位素稀释-热离子质谱对铌钽铁矿进行了 U-Pb 定年, Romer and Wright(1992)发展了这项技术用于铌钽铁矿定年,直到二十世纪末,用该技术对铌钽铁矿定年做了很多工作(Romer and Lehmann, 1995; Romer and Smeds, 1994, 1996, 1997; Romer *et al.*, 1996)。上述方法虽然可获得铌钽铁矿的精确年龄,但由于铌钽铁矿含有较多的富 U 包裹体,必须进行繁琐的化学处理(Romer, 2003; Romer and Smeds, 1994, 1996, 1997)。Smith *et al.* (2004)首次用 LA-ICP-MS 对铌钽铁矿原位 U-Pb 定年获得了成功,随后,铌钽铁矿的原位 U-Pb 定年开展了一系列工作(Dill *et al.*, 2007; Melcher *et al.*, 2008; Dewaele *et al.*, 2011; Deng *et al.*, 2013),存在的主要问题是缺少合适的标样,多采用独居石或锆石做标样,这不可避免产生基质效应。为避免基质效应,我们用马达加斯加伟晶岩中铌钽铁矿为标样(ID-TIMS 测定年龄为 505.5 ± 1.0Ma, 506 ± 2.4Ma; LA-ICP-MS 测定为 506.2 ± 5.0Ma),对我国新疆阿尔泰伟晶岩三号脉、福建南平伟晶岩、陕西商南伟晶岩、江西宜春 Nb-Ta 花岗岩和安徽黄山花岗岩中铌钽铁矿进行了原位 U-Pb 定年,分别获得了 218 ± 2Ma, 391 ± 4Ma, 363 ± 4Ma, 160 ± 1Ma 和 130 ± 1Ma 年龄,这些年龄值与用其它方法所获得的推荐值一致(Che *et al.*, 2015)。

3 氧逸度

氧对地球形成和成岩成矿具有重要控制作用。Miyake (1965)发现火成岩金属阳离子平均电价 2.0 ± 0.6,火成岩的平均原子量 20.5 ~ 22.5;美国地球物理学家布奇(Birch, 1960)指出地壳-地幔平均原子量 21(转引自叶大年和张金

民, 1989)。郭承基(1965)计算了地球侵入岩金属氧离子(包括 H, 不包括 Si)平均原子价等于 2.02 ± 0.11, 喷出岩平均原子价 1.96 ± 0.10;所有火成岩主要化学组成可表示为: mR²⁺O·SiO₂。叶大年和张金民(1989)计算了 1698 个岩石和矿物的氧平均体积,将氧化物或硅酸盐晶体结构作为“实体球”,整个实体球 95% 由氧占据,将其体积都归属于氧,可以算出每个氧离子平均体积 V_o(简称氧平均体积)。他们发现氧平均体积守恒,即地壳中各种侵入岩成分虽然变化很大,但是氧平均体积是个常数 20.8 Å³(标准误差 0.4 Å³),即每一立方厘米有 48.08 × 10²² 个氧,上地幔氧平均体积 18.0 Å³,每立方厘米有 55.55 × 10²⁰ 个氧。近些年来有关地球大气圈及地幔氧含量演化的大量研究资料,提出了大氧化事件(GOE)发生时间及形成机制。

氧逸度 f_{O₂} 是某一系统中氧化还原强度的度量,它是该系统中 O₂ 的活度,略等于 O₂ 的分压,是衡量该体系在平衡状态下发生氧化还原可能性的度量。氧逸度研究是成岩成矿作用的重要控制因素而备受关注,单颗粒矿物中变价元素的相对含量及分布的变化为研究成矿作用及过程中氧逸度变化提供了重要资料。

3.1 磁铁矿

在含矿岩浆体系的 f_{O₂} 变化过程中磁铁矿是一标志性矿物。岩浆系统中的氧化还原电位受氧化还原敏感元素(如 C、H、S 和 Fe)与镁铁质矿物和氧化物(主要是含 Fe 的)反应控制而被缓冲。Fe 是岩浆中最丰富的氧化还原剂,当角闪石和黑云母被磁铁矿替代时,需要大量 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺, 因此,在磁铁矿形成时,Fe²⁺ 可作为还原剂将体系中氧化的硫转化为还原硫(Liang *et al.*, 2009): 12FeO + H₂SO₄ = 4Fe₃O₄ + H₂S (Carmichael and Ghiorso, 1986; Sun *et al.*, 2004)。玉龙斑岩 Cu 矿与钾化关系密切: 8KF₃AlSi₃O₁₀(OH)₂ + 2H₂SO₄ = 8KAlSi₃O₈ + 8Fe₃O₄ + 8H₂O + 2H₂S。在高压条件下,Fe 可被低密度水蒸汽或流体在岩浆热液环境中(Simon *et al.*, 2004)搬运,磁铁矿也可由被岩浆富水流体搬运的 Fe 氧化作用形成: 12FeCl₂ + 12H₂O + H₂SO₄ = 4Fe₃O₄ + 24HCl + H₂S (Field *et al.*, 2005)。由上述反应,磁铁矿的形成提供了还原 S 到成矿系统中,促进了硫化物矿物(如黄铜矿)的沉淀而成矿。因此,磁铁矿的结晶促进硫酸盐还原是含 Cu、Au 硫化物沉淀的关键,也可作为斑岩 Cu 矿勘查的标志矿物(Liang *et al.*, 2009)。

在铁氧化物系统中,磁铁矿可在 400℃ 结晶,也可在固态重结晶期间形成。V 是磁铁矿中重要的微量元素,在自然环境中,变价元素 V 可以 +2、+3、+4 和 +5 价存在, V²⁺ 只在非常还原条件存在(Takeno, 2005)。硅酸盐熔体实验和模拟表明, V 进入磁铁矿受温度和氧逸度控制,磁铁矿中 V 的分配系数 D(磁铁矿/流体)随氧逸度增加而降低,在这种条件下 V³⁺ 是不稳定的。在还原环境中 V 主要以 V³⁺ 存在,只要氧逸度少量增加, V³⁺ 就可转变为 V⁴⁺, 它在磁铁矿结构中是

表 1 磁铁矿 V 分配系数 $D(V)$ 的回归公式参数 (据 Righter *et al.* 2006)

Table 1 Regression parameters for $D(V)$ of magnetite (after Righter *et al.* 2006)

参数	常数	参数值	标准差
$1/T$	a	-9695	6770
$\text{Log}f_{\text{O}_2}$	b	-0.288	0.065
X_{Cr}	c	5.1	4.92
$X_{\text{Fe}^{3+}}$	d	2.65	4.82
X_{Al}	e	-0.2	4.91
X_{Ti}	f	6.33	5.14
V	g	4.38×10^{-6}	3.64×10^{-6}
$\text{Mg}^{\#}$ (玻璃: $\times 10^{-6}$)	h	-2.35	0.79
	i	3.84	7.23

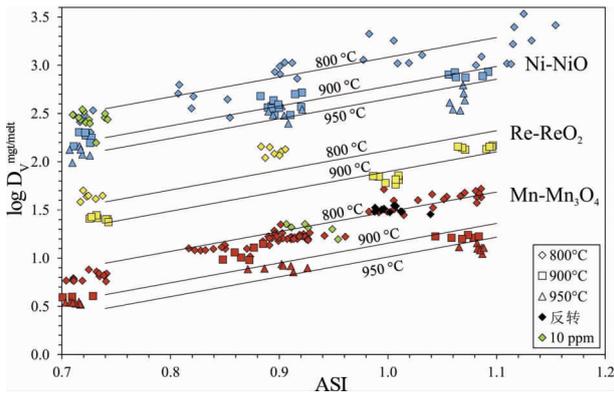


图 10 磁铁矿分配系数与氧逸度、熔体成分和温度关系的实验数据综合 (据 Aratóand Audétat, 2017)

Fig. 10 Summary of experimental results as a function of oxygen fugacity buffer, temperature and melt composition (after Aratóand Audétat, 2017)

较不相容的。而 V^{3+} 对尖晶石结构的磁铁矿相容性最高 (Balan *et al.*, 2006; Righter *et al.*, 2006)。磁铁矿具有反尖晶石结构, Righter *et al.* (2006) 实验测定了温度、氧逸度和尖晶石成分对 Ni, Co 和 V 在尖晶石型结构的氧化物与硅酸盐熔体间分配系数的控制作用, 获得了 V 分配系数与上述因素关系的回归公式:

$$D(V) = a(1/T) + b(\text{log}f_{\text{O}_2}) + c(X_{\text{Cr}}) + d(X_{\text{Fe}^{3+}}) + e(X_{\text{Al}}) + f(X_{\text{Ti}}) + g(V_{\text{玻璃}}) + h(\text{Mg}^{\#}) + i$$

式中常数列于表 1 中。

Arató and Audétat (2017a) 以细晶花岗岩和黑曜岩为初始物质, 用实验方法测定了 V 在磁铁矿与流纹质熔体之间的分配系数, 发现氧逸度强烈控制磁铁矿的 V 分配系数, 温度和熔体成分 (Al 饱和指数 ASI; 图 10) 也是重要影响因素, 而压力和磁铁矿的成分可以忽略。磁铁矿与熔体之间的分配系数与上述控制因素的关系用线性回归方程表示:

$$\text{log}D_V^{\text{mag/mel}} = 0.3726 \times 10000/T + 2.0465 \text{ASI} - 0.4743 \Delta \text{FMQ}$$

式中 T 为绝对温度 K; $\text{ASI} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, 分子比; ΔFMQ 为与铁橄榄石-磁铁矿-石英缓冲剂之差。

Aratóand Audétat (2017b) 对 22 个天然流纹岩到英安岩样品的斑晶-基质测定了磁铁矿的 V 分配系数, 综合应用上述获得的磁铁矿 V 的分配与氧逸度关系、Fe-Ti 氧化物 (磁铁矿-钛铁矿) 氧压力计和锆石饱和温度计、二长石温度计, 获得了与上述分配系数的控制因素公式相似的线性回归方程:

$$\Delta \text{FMQ} = -2.0511 \times \text{log}D_V^{\text{mag/mel}} + 0.789 \times 10000/T + 4.2367 \text{ASI} - 4.4767$$

上述成果克服了 Fe-Ti 氧化物氧逸度计的缺陷, 可以使磁铁矿 V 的氧逸度计应用扩大到酸性硅酸盐体系 (如花岗岩) 及不含钛铁矿的岩石。

Balan *et al.* (2006) 用同步辐射 X 射线近边结构谱计算了 Bushveld, Kollismaa 和 Skaergaard 层状基性侵入体中含 V 钛磁铁矿 ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$) 中元素含量 (%), 结果表明, V 主要以 V^{3+} 和少量 V^{4+} 存在, 最富 V 的样品 (V_2O_5 达 2.4%) 含有近 10% 的 V^{4+} (表 2)。含 V 钛磁铁矿中 V^{3+} 和 V^{4+} 占据尖晶石结构中八面体位置, 由于 V^{4+} 的磁铁矿/熔体分配系数低, 表明 V 矿石是在特定的氧化条件下结晶的。 V^{3+} 对磁铁矿有高相容性, 是磁铁矿中主要阳离子 (Acosta-Góngora *et al.*, 2014), 因此, V 在磁铁矿中含量的降低指示了氧逸度增加。Carew (2004) 研究了昆士兰 Ernest Henry 矿床, 从早期钠质到晚期钾质蚀变过程中, 磁铁矿的 V 含量出现亏损, 并伴有 Cu-Au 矿化, 反映了成矿流体的氧逸度随时间而增加。在加拿大西北地区, 古元古代与 IOCG 型矿床蚀变和成矿类似的 NICO 矿床 (Au-Co-Bi-Cu-W) 磁铁矿中, 从 NImag2 到 NImag3 出现 V 的逐渐亏损, 这记录了系统中氧逸度的增加 (Acosta-Góngora *et al.*, 2014)。

Sun *et al.* (2017) 研究了云南北衙金多金属矿不同阶段砂卡岩中磁铁矿的微量元素组成, 从早期到晚期 (M2 到 M5), 磁铁矿 V 含量经历了降低, 而后增加, 其中在早期退蚀变阶段, 早期石英-磁铁矿阶段, 到中期石英-磁铁矿阶段 (M2 到 M4a), V 含量降低, 指示流体氧逸度增加; 而后, 从中期石英-磁铁矿 (M4b) 到晚期石英-磁铁矿阶段 (M5) V 含量增加, 指示氧逸度降低, 形成了还原型磁铁矿, 硫化物增加 (图 11)。

磁铁矿微量元素含量与氧逸度关系表明, 磁铁矿结晶时岛弧岩浆中的 Cu、Au 含量大幅度降低 (Sun *et al.*, 2004; Jenner *et al.*, 2010), 这被称为磁铁矿危机 (Magnetite Crisis)。这种现象最早在马努斯 (Manus) 海盆火山岩玻璃样品中发现 (Sun *et al.*, 2004), 随后的研究发现在全球的岛弧火山岩中, Cu、Au 含量在磁铁矿结晶时都快速降低 (Sun *et al.*, 2011, 2015)。磁铁矿危机出现的重要条件是高氧逸度和富水岩浆。磁铁矿中 Fe^{3+} 占总铁的比例是 2/3, 而岩浆中 Fe^{3+}

表2 Bushveld、Kollismaa 和 Skaergaard 层状基性侵入体中钛磁铁矿元素含量(wt%)与V³⁺和V⁴⁺比例(%)

Table 2 Relationship between chemical composition and V valences from Bushveld, Kollismaa and Skaergaard layered basic intrusions

样品号	产地	O	Fe	Ti	V	Cr	Mn	Mg	Al	% V ³⁺	% V ⁴⁺
M4	BK1 孔 1457.25 m	59.7	30.2	7.3	0.09	0.05	0.18	0.53	1.9	98	2
		<i>0.3</i>	<i>0.6</i>	<i>0.4</i>	<i>0.02</i>	<i>0.02</i>	<i>0.02</i>	<i>0.05</i>	<i>0.1</i>		
M6	BK1 孔 1466.6 m	60.4	28.7	7.9	0.14	0.01	0.17	0.86	1.8	89	11
		<i>0.2</i>	<i>0.6</i>	<i>0.1</i>	<i>0.02</i>	<i>0.02</i>	<i>0.05</i>	<i>0.12</i>	<i>0.4</i>		
M1	BK1 孔 1469.9 m	60.8	29	7.3	0.19	0.02	0.17	0.71	1.8	87	13
		<i>0.3</i>	<i>0.5</i>	<i>0.3</i>	<i>0.02</i>	<i>0.01</i>	<i>0.04</i>	<i>0.01</i>	<i>0.1</i>		
M5	Mapochs 矿 Site 2 6A	59.5	30.1	5.5	0.58	0.08	0.12	1.55	2.6	83	17
		<i>0.5</i>	<i>1.8</i>	<i>0.6</i>	<i>0.02</i>	<i>0.01</i>	<i>0.02</i>	<i>0.28</i>	<i>1.2</i>		
M2	Mapochs 矿 Site 2 1A	58.1	30	5.2	0.63	0.27	0.11	2.36	3.4	86	14
		<i>0.4</i>	<i>2.8</i>	<i>0.1</i>	<i>0.04</i>	<i>0.02</i>	<i>0.02</i>	<i>0.92</i>	<i>2.2</i>		
M3	Mustavaara 矿 芬兰	56.6	41.1	1.2	0.69	0.01	0.06	0.16	0.2	85	15
		<i>1.3</i>	<i>3.1</i>	<i>1.6</i>	<i>0.06</i>	<i>0.01</i>	<i>0.09</i>	<i>0.15</i>	<i>0.2</i>		
S2	Skaergaard 岩体	58.3	32.2	5.3	1.1	0.04	0.12	0.69	2.2	87	13
		<i>0.3</i>	<i>0.6</i>	<i>0.4</i>	<i>0.1</i>	<i>0.01</i>	<i>0.01</i>	<i>0.13</i>	<i>0.1</i>		

注: * 由 XANES 评估(见正文);表中斜体为标准差;Bushveld: M4、M6、M1 和 M5

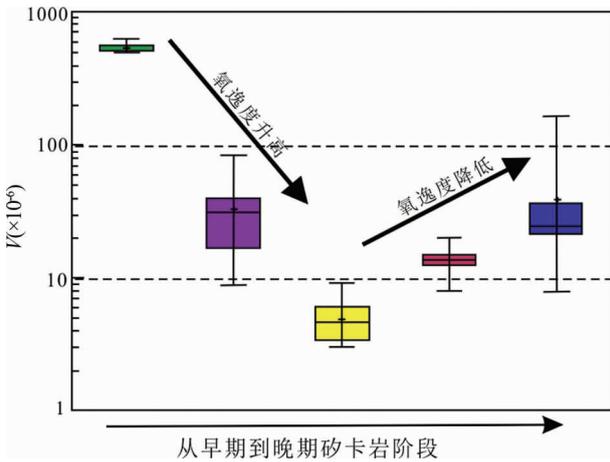


图 11 云南北衙金多金属矿不同阶段矽卡岩中磁铁矿 V 含量变化与氧逸度(据 Sun *et al.*, 2017)

Fig. 11 Vanadium distribution in magnetite from different skarn stages in the Beiya deposit showing the oxygen fugacity changes in the ore-forming fluid (after Sun *et al.*, 2017)

占总铁的比例一般在 1/3 左右,因此,磁铁矿结晶会降低岩浆中的 Fe³⁺ 的含量,使岩浆的氧逸度降低。磁铁矿结晶造成氧化性岩浆中的硫酸根被还原为硫酸氢根,进而将 Cu、Au 等元素以硫酸氢根络合物的形式萃取到流体相中,形成成矿热液,这是造成磁铁矿危机的原因。这一过程是斑岩型和浅成低温热液型铜金矿床成矿的关键因素之一。对于斑岩型矿床,由于成矿体系是处于封闭、半封闭环境,硫酸根的还原过程主要发生在热液中,反应过程中释放出大量氢离子,使成矿热液的 pH 值降低,硫酸根氧化还原电位升高,在成矿的后期,往往出现磁铁矿蚀变,氧逸度达到磁铁矿-赤铁矿氧化还原缓冲线附近(图 12)。磁铁矿危机的一个重要的意义是证明 Au 在磁铁矿结晶前后性质有很大的差别,在磁铁矿结晶

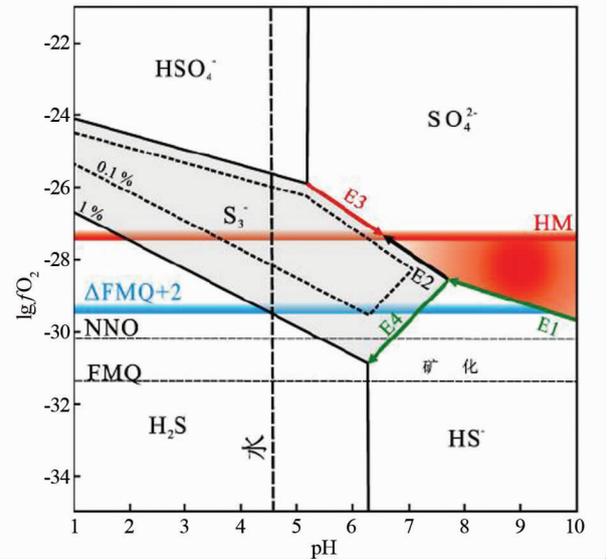


图 12 斑岩型铜金矿床成矿过程中氧逸度与硫的价态(据孙卫东等,2015)

Fig. 12 Oxygen fugacity and oxidation potential of sulfate at the stage of porphyry mineralization (after Sun *et al.*, 2015)

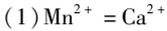
前,Au 为中度不相容元素;在磁铁矿结晶时,Au 大量进入岩浆热液,其在岩浆中的含量大幅度降低,表现出不相容的特点(孙卫东等,2015)。

3.2 磷灰石

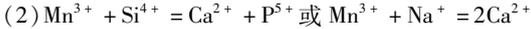
磷灰石的结构是高度畸变和化学置换的,造成其化学成分显示很大的变化范围,包括氧化还原敏感的元素 Mn、Fe 和 REE(Pan and Fleet,2002)。

Mn 有 Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁵⁺ 三个价态,Mn 置换进入磷灰石晶体结构时的价态受体系氧逸度的影响(Pan and Fleet,

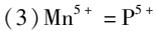
2002), 置换主要有三种方式:



该置换是因为配位数为 7 和 9 时 Mn^{2+} 离子半径分别为 0.9 Å 和 1.0 Å, 与 Ca^{2+} 的离子半径 (1.14 Å) 相近。



Mn^{3+} 离子半径为 0.62 ~ 0.67 Å, 明显小于 Ca^{2+} 的离子半径, 能否发生这种方式的元素置换将取决于晶体结构的畸变率, 并需要阳离子空位或存在可平衡电荷的离子, 与磷灰石中 REE^{3+} 的置换机制相同 (Sha and Chappell, 1999)



Mn^{5+} 与 P^{5+} 具有非常相近的离子半径 (分别为 0.3 Å、0.38 Å) (Hughes *et al.*, 2004)。

综合上述置换, 显然 Mn^{2+} 比 Mn^{3+} 在还原条件下更容易进入磷灰石。磷灰石中 Mn 含量变化与熔体中 Mn 浓度差异无关, 而与熔体的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 及结晶时的氧逸度有关。在中性和硅质火成岩中还原条件下, Mn^{2+} 比 Mn^{3+} 对磷灰石呈强相容性, Mn^{2+} 优先置换结构中 Ca, 天然氟磷灰石单位化学式中 Mn 最大含量为 1.37 (Pan and Fleet, 2002)。

Miles *et al.* (2014, 2016) 系统测定了南苏格兰 Criffell 花岗质侵入体不同带中磷灰石的 Mn 含量, 用锆石 Ce 异常和结晶温度 (锆石 Ti 温度计) 和黑云母计算了氧逸度, 并综合了 8 个火山喷发岩中磷灰石的 Mn 含量和相应氧逸度作图, 可见磷灰石 Mn 含量变化与氧逸度呈明显线性负相关, 相关系数 $R^2 = 0.9$ (图 13), 磷灰石 Mn 含量与氧逸度的经验公式:

$$\log f_{\text{O}_2} = -0.0022 (\pm 0.0003) \text{Mn} (\times 10^{-6}) - 9.75 (\pm 0.46)$$

上述经验公式的温度范围为 660 ~ 920°C, 岩浆成分为安山岩到流纹岩。

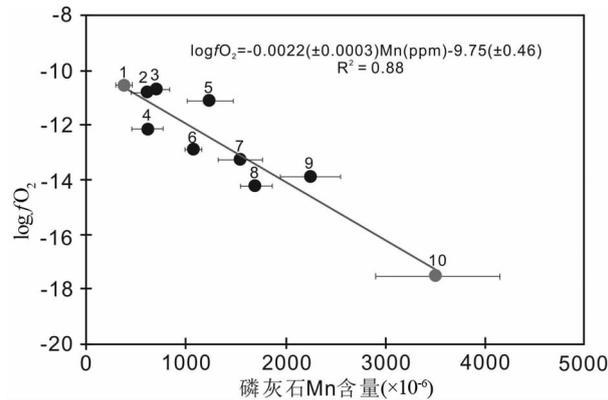


图 13 磷灰石 Mn 含量与氧逸度关系 (据 Miles *et al.*, 2014)

1, 10: Criffell 花岗质侵入体 (1 带, 4 带); 2 ~ 9: 世界不同地区火山喷发岩

Fig. 13 Average apatite Mn concentrations for different volcanic eruptions (2 ~ 9) against independent estimates of oxygen fugacity (after Miles *et al.*, 2014)

温度、成分及其他含 Mn 矿物的竞争是磷灰石氧逸度计应考虑的影响因素, 应进行相应的实验研究 (Marks *et al.*, 2016)。

对江西大湖塘狮尾洞钨矿区花岗岩中的磷灰石及金红石的形态、成分特征研究表明 (韩丽等, 2016), 矿区花岗岩中的磷灰石成分变化大, 流体作用形成的磷灰石明显富集 Fe 和 Mn 等元素。在岩浆作用阶段, Mn 以高价态 (Mn^{5+}) 形式置换 P^{5+} 进入磷灰石晶格, 在流体作用阶段则以低价态 (Mn^{2+}) 形式置换磷灰石中的 Ca^{2+} 。流体作用可能导致了体系氧逸度降低和温度下降, Mn 和 Fe 以低价态 (Mn^{2+} , Fe^{2+}) 的形式存在, 易于与 WO_4^{2-} 结合形成黑钨矿。

此外, 磷灰石 SO_3 含量高是岩浆源区或相关流体氧化还原状态的反映 (见本文章节 5.4) (Peng *et al.*, 1997; Hernández *et al.*, 2002; Ima, 2004)。

4 成矿过程、物质来源

微量元素, 特别是稀土元素已广泛用作岩浆岩成岩作用的示踪剂, 但如何将其用于涉及大量流体的成矿作用, 只是在单颗粒矿物、原位定量分析技术建立后, 才使成矿过程和成矿物质组成、演化及来源等研究取得了突破性进展。

4.1 石榴子石

石榴子石被称为“普通矿物, 不寻常的用途”, 其分子式为 $\text{X}_3\text{Y}^{III}\text{Z}_2\text{O}_{12}$, 式中 X 为 Ca、Mg、Mn 或 Fe^{2+} 等二价阳离子; Y 为 Fe^{3+} 、Al 和 Cr^{3+} 等三价阳离子; Z 主要为 Si。X、Y 和 Z 的晶体结构位置和配位分别为十二面体 (8 配位), 八面体 (6 配位) 和四面体 (4 配位)。

石榴子石是矽卡岩的重要组成矿物, 按照其主要成分可

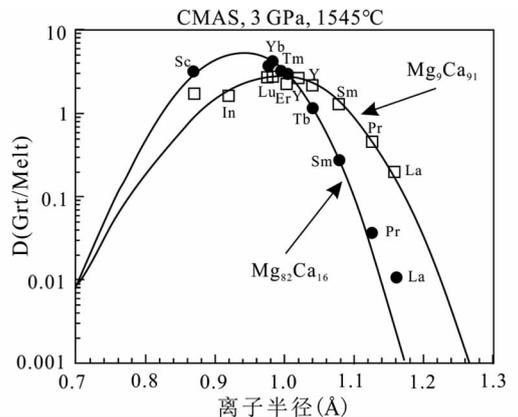


图 14 实验测定石榴子石-熔体稀土元素分配系数与离子半径关系 (据 Van Westrenen *et al.*, 2001)

实验条件: 3GPa、1545°C、CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) 系统

Fig. 14 Garnet-melt REE partition coefficient vs radius (after Van Westrenen *et al.*, 2001)

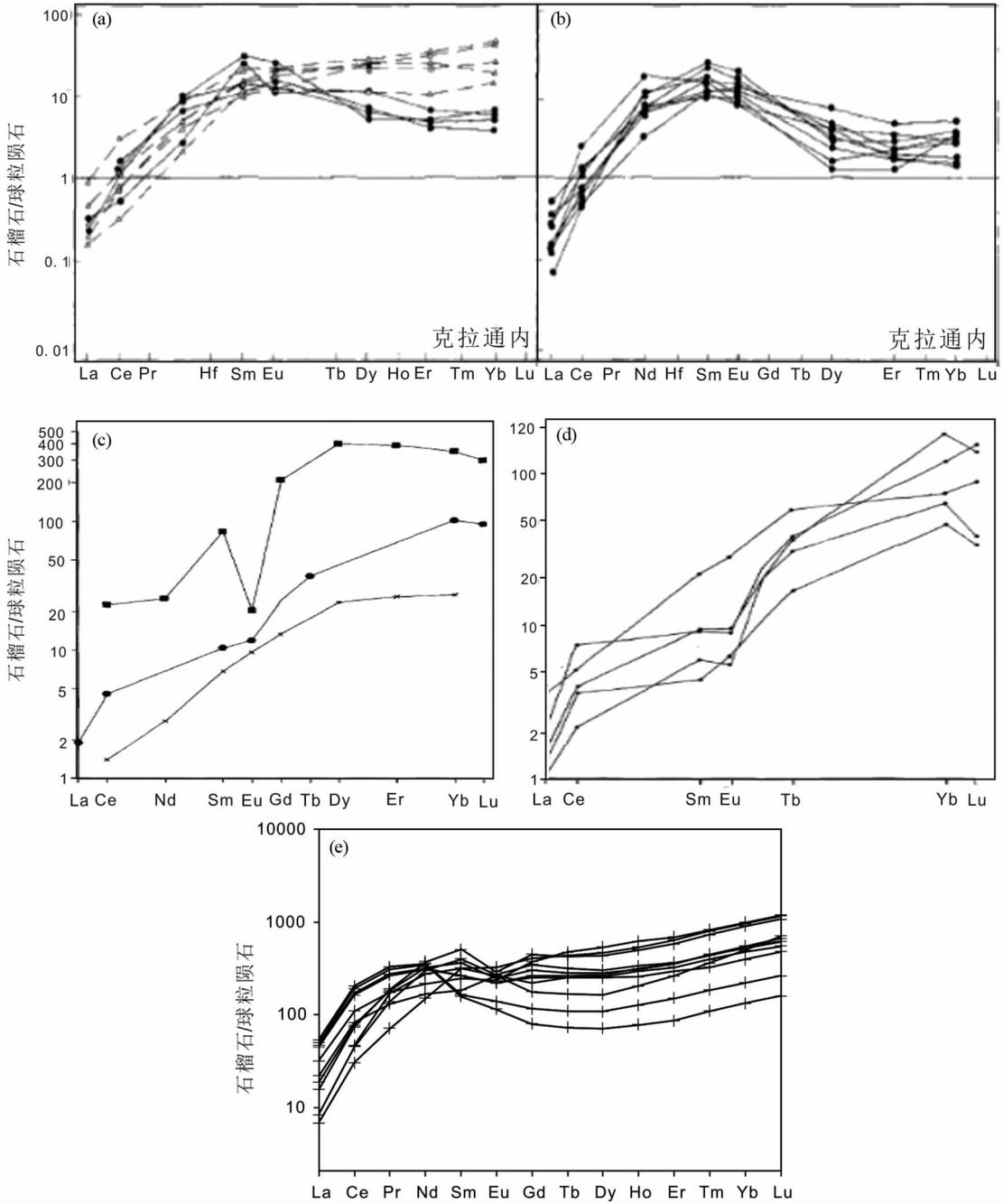


图 15 不同类型岩浆岩中石榴子石稀土球粒陨石标准化型式

(a) 南非金伯利岩筒中二辉橄榄岩中石榴子石 (Hoal *et al.*, 1994); (b) 南非金伯利岩筒中方辉橄榄岩中石榴子石 (Hoal *et al.*, 1994); (c) 英安岩、麻粒岩、超基性岩和榴辉岩包体中石榴子石; (d) 西南苏格兰麻粒岩相片麻岩中石榴子石 (Pride and Muecke, 1981); (e) 东坪碱性正长岩石榴子石 (Deng *et al.*, 2017)

Fig. 15 Chondrite-normalized REE pattern of different igneous rocks

分为三个化学组分端员和矿物: Mg + Mn (镁铝榴石 Prp、铁铝榴石 Alm 和锰铝榴石 Sps)-Al (钙铝榴石 Grs)-Fe (钙铁榴石 Adr)。它的特征晶体结构和化学组成,特别是经常发育完整的结晶环带,记录了热液流体的演化过程,为示踪成矿流体组成、性质和环境变化提供了重要途径,使石榴子石成为成矿流体特征研究的重要对象,积累了大量的地球化学资料。

REE 和 Y 类质同象置换进入石榴子石 X 的 8 配位位置,其分配系数 $D_{\text{REE}}^{\text{Gr/mel}}$ 呈抛物线型,符合 Blundy-Wood 晶格张力模型, $D_{\text{HREE}} > 10$, 而 $D_{\text{LREE}} < 1$ (Onuma *et al.*, 1968; Van Westrenen *et al.*, 2001; Pertermann *et al.*, 2004, 图 14), 这是由于 HREE 离子半径小,比半径大的 LREE 更容易进入石榴子石晶格,造成岩浆岩和变质岩石榴子石普遍具有强分异型的

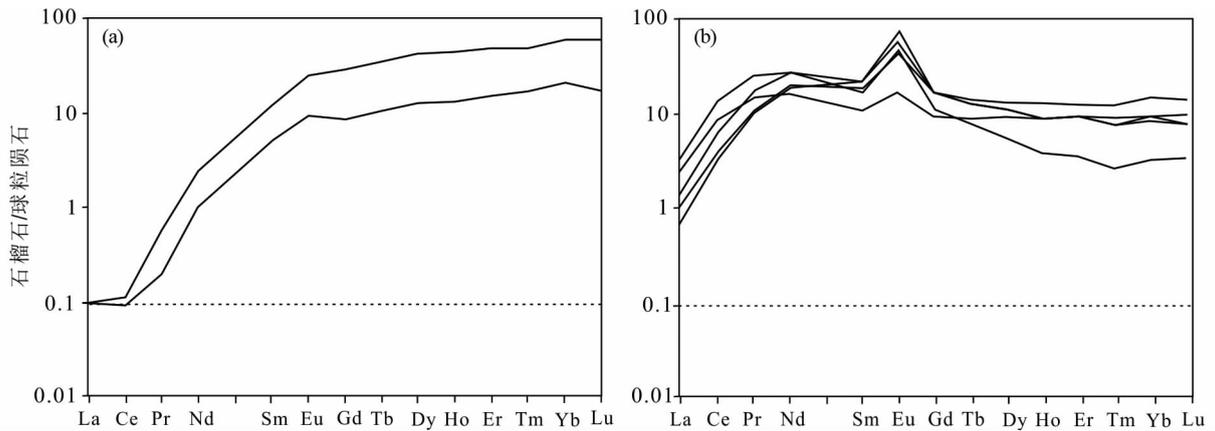


图 16 美国华盛顿州 Crown Jewel 矽卡岩型金矿石榴子球粒隕石标准化稀土元素配分图(据 Gaspar *et al.*, 2008)

Fig. 16 Chondrite-normalized REE pattern of garnet from the Crown Jewel gold skarn deposits (after Gaspar *et al.*, 2008)

稀土组成,明显富集重稀土 HREE, Yb/La、Lu/Hf 和 Sm/Nd 比值高(图 15),如西南苏格兰麻粒岩相片麻岩中石榴子石 (Yb/La)_N (149 ~ 189) (Pride and Muecke, 1981),河北东坪金矿碱性正长岩中石榴子石 (Yb/La)_N 高达 271 (Deng *et al.*, 2017)。

然而,与岩浆系统中稀土化学主要受镧系收缩控制(离子半径随原子序数增加而减小)不同,在热液系统中稀土地球化学涉及流体源、源岩类型及水/岩相互作用等。与热液有关的矽卡岩矿床中石榴子石稀土组成就聚焦于这类研究,其稀土组成呈现了复杂的变化,完全不同于岩浆岩中石榴子石明显富集 HREE 的单一型式,矽卡岩中石榴子石既有富集 HREE 的,也有富集 LREE 或 MREE 的,并常出现明显的四分组效应,这为探讨与成矿有关的热液来源、过程提供了非常重要资料。越来越多的石榴子石,特别是具有生长环带的石榴子石激光原位定量分析表明,如美国华盛顿州 Crown Jewel 矽卡岩型金矿 (Gaspa *et al.*, 2008),从石榴子石核部穿过环带到颗粒边缘,主量和微量元素成分发生规律性变化,核部一般富 Al,为富 Al 的钙铝榴石 (Grs),各向异性,相对富集 HREE,形成左倾的稀土标准化分布型式, (La/Yb)_N < 1, Eu 异常弱;相反,环带则富 Fe,为富 Fe 的钙铁榴石 (And),各向同性,相对富 LREE,亏损 HREE,形成右倾的稀土标准化分布型式, (La/Yb)_N > 1, Eu 呈显著正异常(图 16)。

控制从石榴子石核部向边部的稀土及微量元素含量变化的因素主要可归结为晶体化学、石榴子石生长动力学、流体成分变化及水/岩比等。有关晶体化学的控制最典型的是稀土元素, HREE 对石榴子石晶格的强相容性,决定了 HREE 在岩浆岩中及形成的接触带早期矽卡岩石榴子石中富集,稀土以 YAG 型(钇铝石榴子石)类质同象置换方式进入石榴子石晶格: [X²⁺]₁^{VI} [REE³⁺]₁^{VI} [Si⁴⁺]₁^{IV} [Z³⁺]₁^{IV} (Gaspar *et al.*, 2008);而向石榴子石边部 LREE 相对富集或 HREE 相对亏损则是受其晶体生长速度降低、界面吸附作用控制 (Jarmtveit and Hervig, 1994)。Eu 正异常是热液的典型表现,但呈现多种情况,有的全部稀土分布型式没有变化,有的伴

有 LREE 相对 HREE 的增加,这可能反映了新的一批裂隙控制的外部缓冲热液进入矽卡岩系统。F 与 REE 含量的正相关表明 F 是热液中稀土形成络合物的重要络合剂。

苏格兰 Beinnan Dubhuich 花岗岩接触带矽卡岩中石榴子石稀土组成与美国华盛顿州 Crown Jewel 矽卡岩型金矿相似,呈 LREE 富集、HREE 平坦、Eu 负异常,其富铁带 Eu 正异常、LREE 相对 HREE 增加,贫铁带 HREE 强烈富集, Eu 负异常,这是由于石榴子石快速生长期间表面吸附造成(图 17, Smith *et al.*, 2014)。

湖北大冶金山店矽卡岩铁矿中早期石榴子石中钙铝榴石强烈富集 HREE, 稀土球粒隕石标准化型式为左倾型;而主要为钙铁榴石的晚期钙铝榴石-钙铁榴石系列的轻重稀土元素分异相对较小或富 MREE。不同的晚期石榴子石样品之间 REE 含量、 δ Eu 和轻重稀土分异程度差异较大(图 18, 朱乔乔等, 2014a)。河北邯邢矽卡岩型铁矿钙铁榴石的稀土组成明显富集 LREE, 形成较陡右倾型式(图 18, Deng *et al.*, 2017)。

Gaspa *et al.* (2008) 认为,美国华盛顿州 Crown Jewel 矽卡岩型金矿中,由长期与寄主岩石反应的空隙水反应形成、被寄主岩石成分缓冲的交代流体,在相对低的水/岩石比、经扩散交代形成富 Al 石榴子石;而富 Fe 石榴子石生长快速,是在岩浆流体渗透(平流)交代过程中相对高的水/岩石比形成。

矽卡岩中石榴子石环带形成过程中流体性质变化可通过测定环带的氧同位素组成判定, Jarmtveit and Hervig (1994) 测定了挪威奥斯陆二叠纪裂谷花岗岩接触带矽卡岩石榴子石环带的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化,从单颗粒石榴子石的核部向边部 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值明显降低约 5‰,核部 $\delta^{18}\text{O}$ 平均 +10‰,边部环带平均 +6‰,这表明在石榴子石生长热液系统,随时间变化向边部有大气降水加入(图 19)。美国 Sierra Nevada 岩浆弧矽卡岩中石榴子石成分与 $\delta^{18}\text{O}$ 变化显示了类似规律,向边部 $\delta^{18}\text{O}$ 由 3.5‰ 显著降低到 -4.5‰,指示了在石榴子石生长晚期有大气降水明显加入(图 20, D'Errico *et al.*, 2012)。

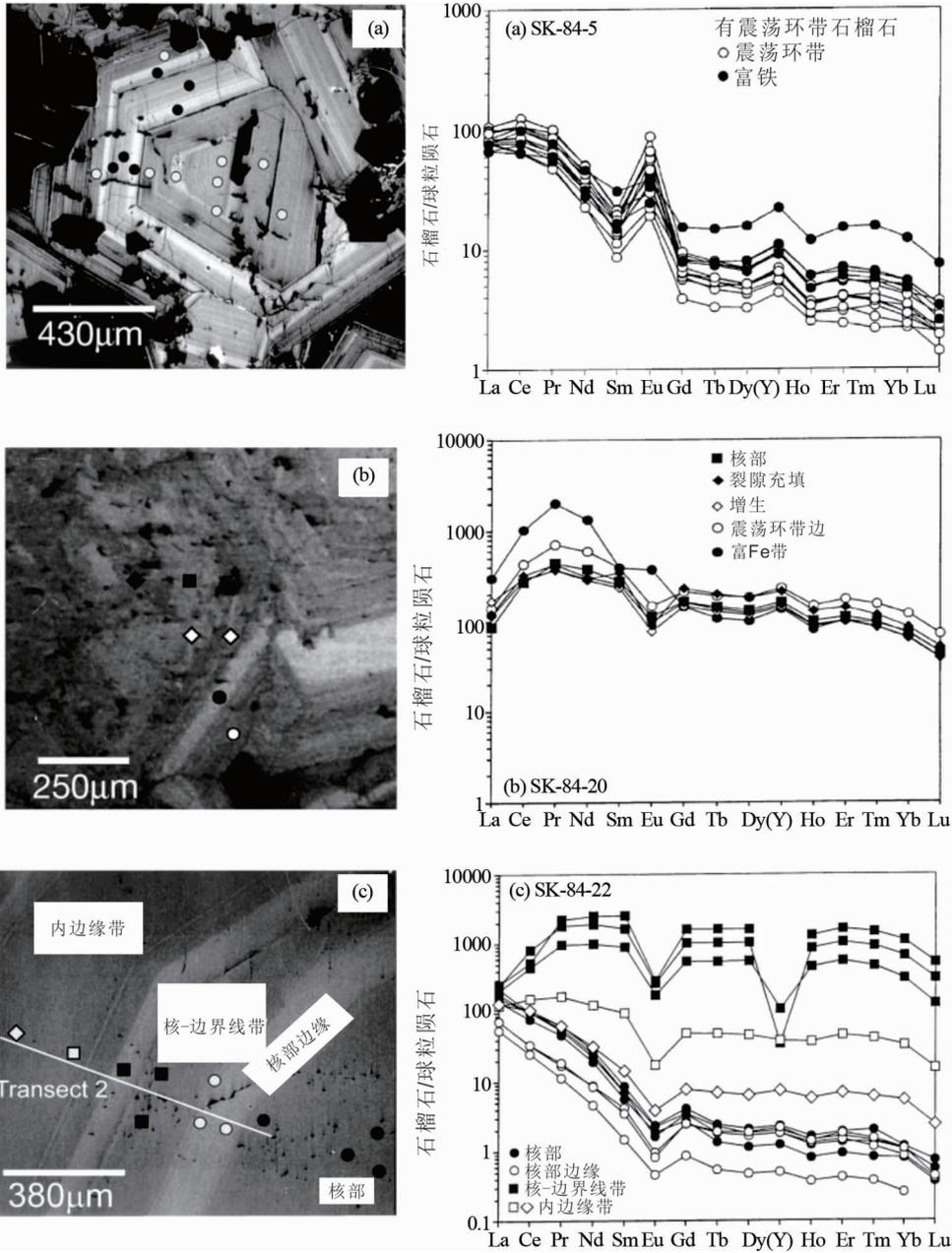


图 17 苏格兰 Beinn an Dubhuich 花岗岩接触带矽卡岩中石榴子石颗粒球粒陨石标准化稀土元素配分图(据 Smith *et al.*, 2014)

Fig. 17 Chondrite-normalized REE pattern across garnet of the contact metasomatic skarns from the Beinn an Dubhaich granite (after Smith *et al.*, 2014)

用 X-射线近边吸收(XAFS)可测定石榴子石生长过程中氧逸度变化, Berry *et al.* (2013) 测定了南非 Weselton 金伯利岩中石榴子石 Ca 背散射及 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值分布, 从石榴子石核部向边部 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值逐渐增加, 反映了晚期氧逸度增加(图 20)。

综合上述世界各地不同类型矽卡岩中石榴子石的主、微量元素、稀土元素分析资料可以得出, 较普遍的规律是石榴子石成分环带核部一般为富 Al 的钙铝榴石(Gr_s), 相对富

HREE, Eu 异常弱, 呈左倾的稀土分布型式, 稀土地球化学主要受镧系收缩控制; 而向边部, 逐渐富 Fe, 铁铝榴石(And)比例增加, 演化为铁铝榴石, 相对富 LREE, Eu 多呈正异常, 稀土地球化学主要受流体成分、晶体生长速率、表面吸附、扩散及水/岩比例等控制(Smith *et al.*, 2004), 而许多研究和实验证实, HREE 含水络合物比 LREE 更强(Wood, 1990; Haas *et al.*, 1995), 使得在含水流体中 LREE 应优先进入钙铝铁榴石而富 LREE。石榴子石环带的 $\delta^{18}O$ 和 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值变化可

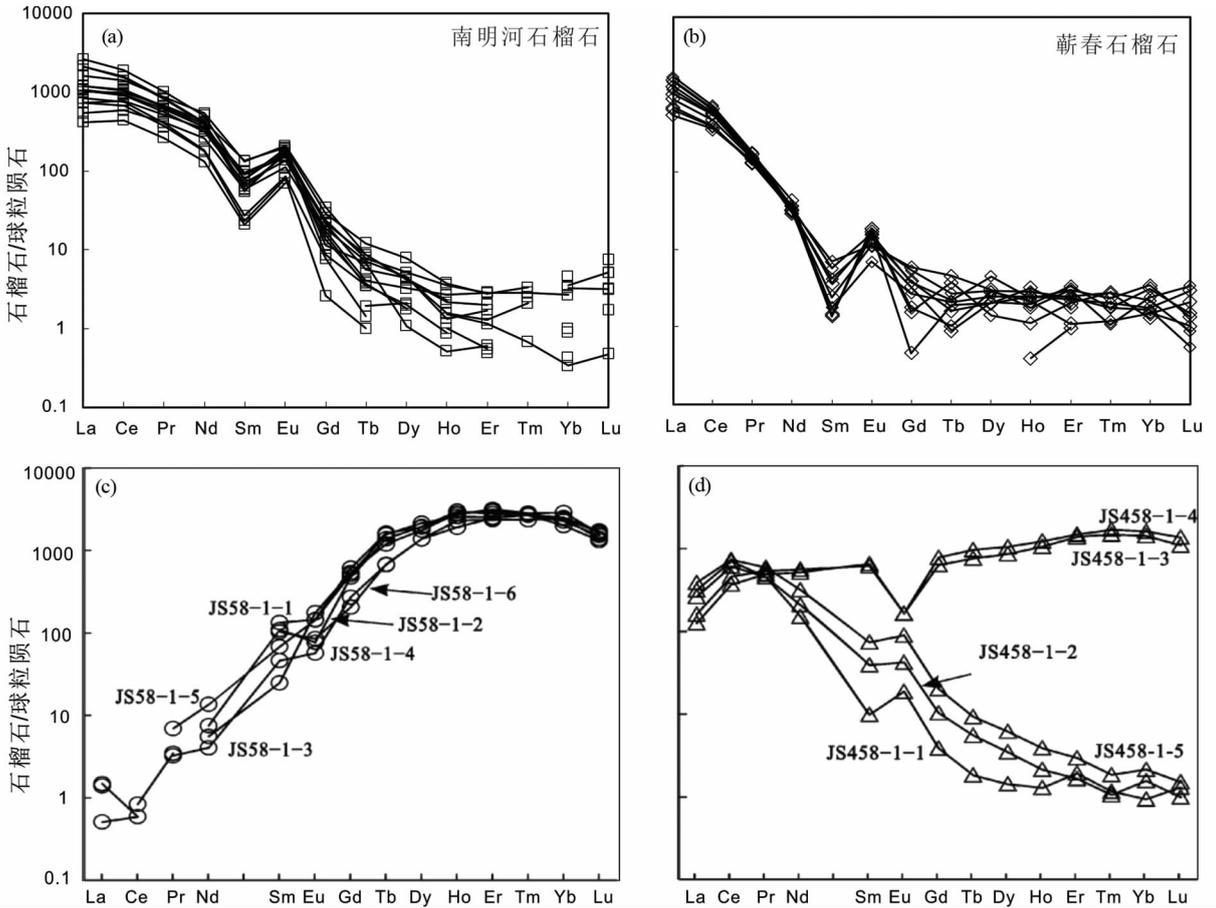


图 18 河北邯邢(据 Deng *et al.*, 2017)和湖北大冶金山店矽卡岩铁矿石石榴子球粒陨石标准化稀土元素配分图(据朱乔乔等, 2014a)

(a, b) 河北邯邢石榴子石 (And_{86-94}); (c) 大冶早期石榴子石 (And_{35-36}); (d) 大冶晚期石榴子石 (And_{90-96})

Fig. 18 Chondrite-normalized REE pattern of garnet from Hanxing (after Deng *et al.*, 2017) and Daye (after Zhu *et al.*, 2014a) skarn iron deposit

深入揭示矽卡岩形成过程中流体成分和物理化学条件变化。

4.2 磁铁矿

阿根廷 Vegas Peledas 铁矽卡岩中磁铁矿的电子探针和激光分析显示, 其 Si、Ca、Na、V、Ti 和 Ni 等微量元素分布呈自形震荡环带, 从核部到边缘呈规律性变化, 记录了流体成分变化(图 21, Dare *et al.*, 2014)。

4.3 榍石

标准分子式 $CaTiSiO_5$ 。按单位分子式计算的榍石 Fe 和 Al 阳离子数关系(图 22), 岩浆岩型榍石 Al 与 Fe 相近(Al/Fe 原子比 1~2), 变质型榍石比值高(Al/Fe 为 5~10)。不同成因榍石的微量元素和稀土元素组成明显不同, 岩浆型榍石富稀土, 特别是富轻稀土 LREE, Th/U、Lu/Hf 比值高, 而热液或变质型榍石则相反, Th/U、Lu/Hf 比值很低, 稀土含量低, 相对富重稀土(图 22, Frost *et al.*, 2001; Aleinikoff *et al.*,

2002; Li *et al.*, 2010)。热液蚀变作用可使榍石中轻稀土明显降低和亏损, 形成富轻稀土的褐帘石和独居石、氟碳铈矿(Pan *et al.*, 1993; Williams-Jones *et al.*, 2012)。

4.4 黄铁矿

斑岩型 Cu-Mo-Au 矿床、浅成低温热液 Au 矿床、IOCG 型矿床、卡林型 Au 矿床和太古代脉状 Au 矿床中单颗粒黄铁矿形成了复杂的化学环带, 它们在某些情况下显示了黄铁矿生长过程中金属和准金属交替明显的震荡环带, 较系统的高分辨电子探针和 SIMS 分析表明, 这些化学分带为富 Cu、贫 As-(Au, Ag) 带和富 As-(Au, Ag) 带, 贫 Cu 带。例如, 在多米尼加和秘鲁高硫化物 Au-Ag 热液矿床中黄铁矿有三种生长环带: 富 As 带, 富集 Au、Ag、Sb、Te 和 Pb; 富 Cu 带, 上述元素含量低; 不含其它元素的贫化带(Deditius *et al.*, 2009)。智利南部 Tolhuaca 年轻的活动地热系统中的黄铁矿环带中 Cu、As、Co、Au 和 Ag 等呈不同形式赋存在黄铁矿环带中(Tardani *et al.*, 2017), As、Co 是黄铁矿结构元素, 而 Cu、Au 可分别呈

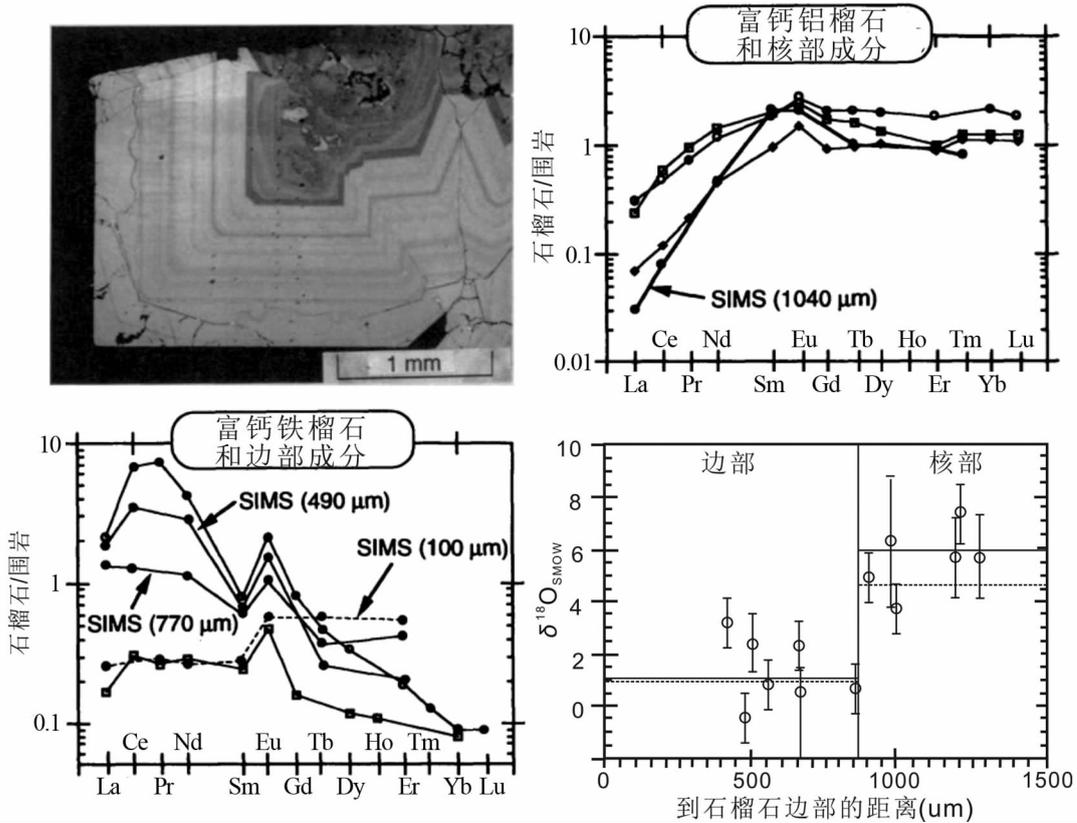


图 19 挪威奥斯陆二叠纪裂谷花岗岩接触带矽卡岩石榴子石环带稀土组成及 $\delta^{18}O$ 变化(据 Jarmtveit and Hervig, 1994)

Fig. 19 Chondrite-normalized REE pattern and $\delta^{18}O$ variation across garnet core and rim of the contact metasomatic skarns from the OsloPermianrift granite (after Jarmtveit and Hervig, 1994)

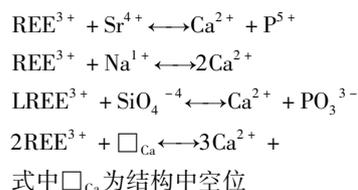
固溶体和亚微米颗粒黄铜矿和自然金(或 Au 的 Te 化物)颗粒。在 1km 深的垂向剖面,深部青磐岩化带(650 ~ 100m),黄铁矿未出现明显结构的或化学环带及 Cu-(Co)-Au 含量的显著相关,相反,浅部泥质蚀变带(20 ~ 450m)黄铁矿环带发育,该带明显分成两种带:富集 Cu(Co)、贫 As 的核与贫 Cu(Co)、富 As 边缘交替,Cu(Co)和 As 发生明显地球化学解耦。这些微量分析资料与石英和方解石脉流体包裹体成分(Cu/As 比值高)、浅井流体(Cu/As 低)特点相反,表明形成黄铁矿的流体和黄铁矿中化学环带 Cu、As 浓度明显的一致性。这种 Cu 和 As 的解耦被解释为是成矿流体化学变化的结果,可能是由岩浆蒸汽与形成黄铁矿的流体混合造成,在这种蒸汽中 As 和 Cu 是解耦的,其它微量元素多数伴随 As。最后,成分上明显不同的蒸汽反复形成,并间歇式的灌入到上覆热液系统中(Deditius *et al.*, 2009)。智利南部 Tolhuaca 年轻的活动地热系统中的黄铁矿环带资料表明成矿流体成分变化,导致金属选择性的进入黄铁矿,更可能是由于单项流体分离进入低密度蒸汽和密集的、能选择性排除 Cu 和 As 的卤水(Tardani *et al.*, 2017)。

4.5 磷灰石

磷灰石是 REE 和 Sr 主要携带矿物之一,富含 U、Th,也

是挥发分 F^- 、 Cl^- 和 OH^- 的重要携带矿物。挥发组分在磷灰石中含量的变化能反映成矿流体的变化特点, P_2O_5 在硅酸盐岩浆中溶解度低,磷灰石结晶可从较早延续到晚期,在硅酸盐熔体系列演化过程中长期存在。

REE 主要与其他阳离子组合电价平衡置换磷灰石结构中 Ca1 和 Ca2 位置,键价(bond valence)和磷灰石结构中 Ca 位置的有效大小控制了 REE 对 Ca1 和 Ca2 位置及磷灰石对 REE 的选择(Fleet and Pan, 1997),REE 的 4f 电子层结构的晶体场效应,使 HREE 优选 9 配位的 Ca1, LREE 优选 7 配位的 Ca2,而 Nd 附近的 MREE 则无选择性(Pan and Fleet, 2002; Hughes and Rakovan, 2015) 而进入磷灰石中(Hughes and Rakovan, 2002, 2015; Pan and Fleet, 2002),主要置换方式为:



河北东坪金矿磷灰石不同的稀土组成指示了其成矿过程:我们对东坪金矿蚀变岩型碱性正长岩中磷灰石的 REE 含量进行了单颗粒激光等离子质谱分析,其稀土元素的组成

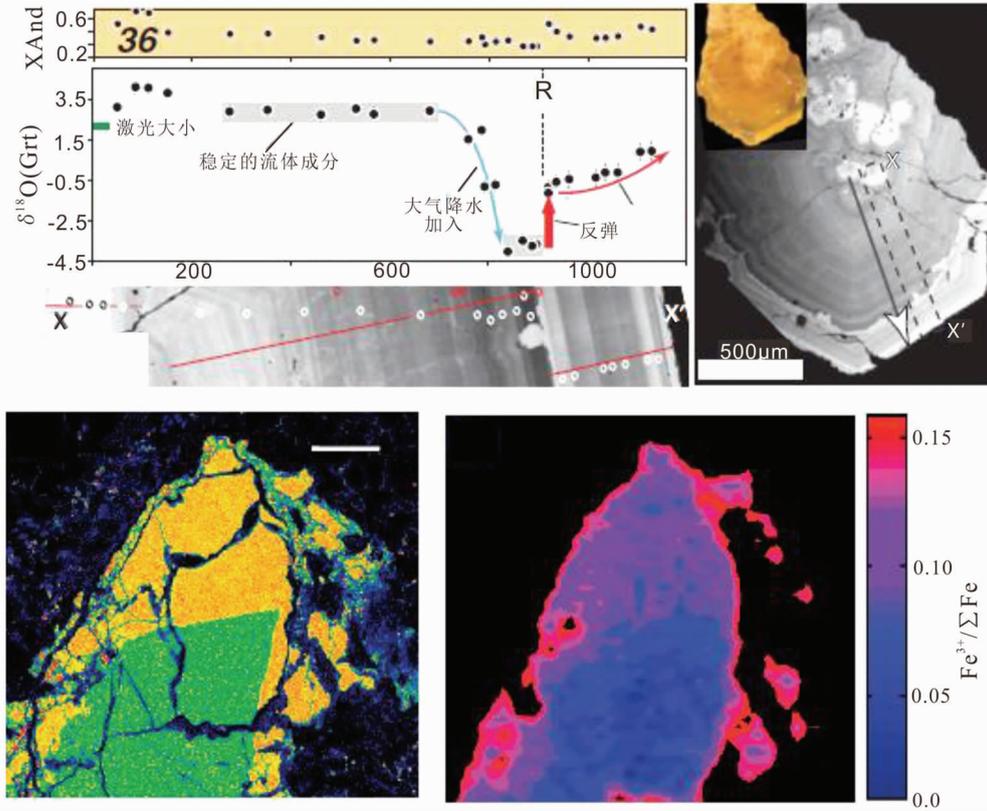


图 20 美国 Sierra Nevada 岩浆弧矽卡岩中石榴子石成分与 $\delta^{18}\text{O}$ (D'Errico *et al.*, 2012) 及南非 Wesellton 金伯利岩中石榴子石 Ca 背散射及 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值分布 (Berry *et al.*, 2013)

X_{And} : 沿测线 X-X' 钙铁石榴石含量的变化; 图 b 中的比例尺为 $100\mu\text{m}$

Fig. 20 Backscattered electron image, $\delta^{18}\text{O}$ and $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ values of garnets from Sierra Nevada magmatic arc (after D'Errico *et al.*, 2012) and South Africa kimbelite (after Berry *et al.*, 2013)

明显分成两类(赵振华等, 2010; 图 23): 第一类是 LREE 强烈富集型, 形成陡右倾斜的球粒陨石标准化分布型式, 与赋碱性正长岩相似, 属岩浆型(图 23a, b)。第二类是中组稀土 Sm-Ho 明显富集, 形成明显中凸形的稀土元素分布型式, 属热液型(图 23c)。在第二种类型中, 其轻稀土部分明显分为两种亚类型, 第一种的 LREE 呈典型的 M 型四分组效应。根据上述特点, 我们提出东坪金矿蚀变岩型碱性正长岩矿石的形成经历了两种过程的叠加作用: 第一种代表强烈富轻 LREE 的碱性岩浆作用, 而第二种为强烈富 MREE 的热液流体交代作用。

5 找矿与勘探

5.1 磁铁矿

Ni-Cu-PGE 矿床中原生磁铁矿的微量元素组成可用作勘探指标。Boutroy *et al.* (2014) 对世界范围 13 个主要的 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床 94 个样品中的磁铁矿开展了微量元素地球化学研究, 这些矿床时代从太古代到二叠-三叠纪, 包括六种类型(按寄主岩石): 科马提岩、铁苦橄岩、苦橄岩-拉班

玄武岩、斜长岩-橄长岩、溢流玄武岩和撞击熔岩。研究发现, 早期形成的富铁单硫化物固溶体(MSS) 富集多数亲石元素: Cr、Ti、V、Al、Sc、Nb、Ga、Ta、Hf 和 Zr, 亲石元素在富铜的中性固溶体(ISS) 中含量低, 因此, 与富铜 ISS 同时结晶的晚期磁铁矿也贫这些元素, 但富 Ni。被雌黄铁矿交代的和蛇纹石化过程分别形成的两种类型的再生(secondary)磁铁矿贫多数微量元素, 如 Ni、Mn、V、Ti、Al、Cr, 富 Si 和 Mg。

根据上述特点, Boutroy *et al.* (2014) 用 $(\text{Ni} + \text{Cr}) - (\text{Si} + \text{Mg})$ 对不同类型 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床中磁铁矿作图, 上述 13 个矿床中的原生磁铁矿投影在 Ni-Cu 硫化物矿床区, 再生磁铁矿投影在 Ni-Cu 矿床区外。由于再生磁铁矿 $(\text{Ni} + \text{Cr})$ 含量低, 可用此图区分原生与再生磁铁矿。磁铁矿稳定, 在机械搬运过程中抗风化和结构破坏, 因此, 可作为在冰川、河流或风成等地表环境中勘探被剥蚀的 Ni-Cu-PGE 矿床的指标矿物。Acosta-Góngora *et al.* (2014) 对加拿大 Great Bear 古元古代岩浆带的 IOCG 矿床和铁氧化物-磷灰石矿床的重点勘查区中磁铁矿微量元素分析表明, 磁铁矿中微量元素受控于区域变质过程中寄主岩-流体的平衡、变质后变质岩的热液交代作用、氧逸度变化及元素分配进入共沉淀的硫化物等

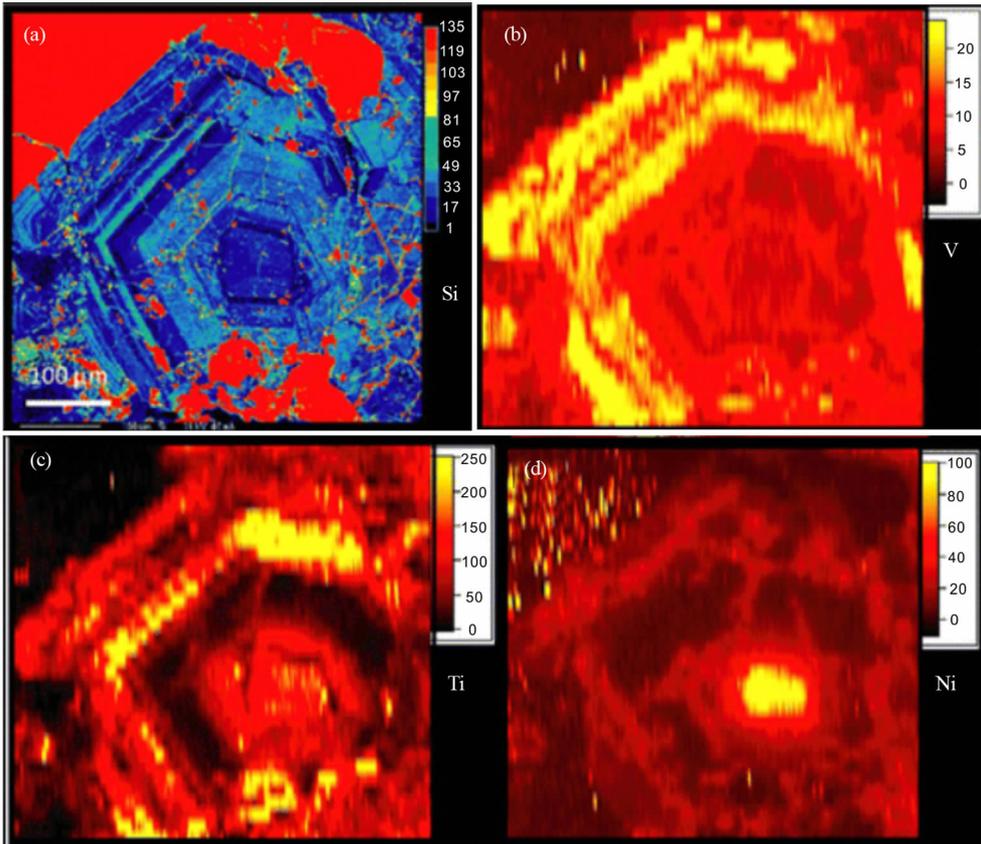


图 21 阿根廷 Vegas Peledas 铁矽卡岩中磁铁矿微量元素的电子探针和激光分析(据 Dare *et al.*, 2014)

(a) 电子探针分析, 电子束 $3\mu\text{m}$; (b-d) LA-ICP-MS 分析, 电子束 $15\mu\text{m}$

Fig. 21 Chemical maps of zoned magnetite from Fe-skarn of Vegas Peledas by electron microprobe and LA-ICP-MS (after Dare *et al.*, 2014)

因素。Co 比 Ni 容易溶解于富铁流体中, 在研究区域内, 不成矿和成矿前的磁铁矿 Cr/Co 比值高于矿石矿物和/或富矿脉和角砾中磁铁矿; 在局部地区, 如 Nori/Ra 远景区, 不含矿和与成矿有关的磁铁矿 V/Ni 比值不同; 在 Damp 和 Sue-Danne 远景区中磁铁矿的 Co/Ni 比值非常高(7~94)(图 24), 明显不同于该岩浆带其它的磁铁矿。上述资料提供了 IOCG 不同蚀变阶段地球化学特征的磁铁矿数据库, 也表明磁铁矿可作为找矿指示矿物。

对湖南黄沙坪 W-Mo-Pb-Zn 多金属矿中磁铁矿微量元素进行了激光原位定量测定(Ding *et al.*, 2018), 磁铁矿可分为两组。第一组的 Na、K、Ca、Si、Ge、Sn 和 W 低, Mg、Al、Ti、V、Zn、Ni 和 Co 高。第二组与第一组相反, Na、K、Ca、Si、Ge、Sn 和 W 高, Mg、Al、Ti、V、Zn、Ni 和 Co 低。表明成矿流体有两个端员: 第一组代表流体受到晚期阶段循环的, 从下覆富 Zn 变质基底和区域富 Mg、Al 层萃取 Mg、Al 影响, 高 Ti、V 和 Ni 表明其氧逸度低; 第二组代表了演化的岩浆热液流体。

5.2 黄铁矿

Mukherjee and Large(2017)研究了澳大利亚北部地区中

元古代麦克阿瑟盆地超大型 SEDEX 型 Zn-Pb-Ag 矿床, 对其三个钻孔中 248 个黄铁矿样品进行了 14 个微量元素分析(Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Sb、Tl、Pb 和 Bi)。距 SEDEX 矿床最近的(1km)的钻孔沉积黄铁矿强烈富集 Zn 和 Tl, 高于全球沉积黄铁矿平均值 1~2 个数量级, 相反, 距 SEDEX 矿床 60km 的两个钻孔沉积黄铁矿 Zn、Tl 含量近于或低于全球沉积黄铁矿平均值。根据黄铁矿微量元素数据库资料, 在热液蒸汽和吸附同时进入沉积黄铁矿时, 主要富集 Zn、Tl、Cu、Pb、Ag 和 Au, 相反, 仅由吸附进入沉积黄铁矿的主要元素为 Mo、Ni、Co、Se 和 As。基于上述特点, 构筑了黄铁矿的成矿力(fertility)图(图 25)。图中 X 轴 $\text{Ni} + 2\text{Mo}$ 代表从海水中吸附到黄铁矿中, 它不是热液活动影响, Y 轴 $2\text{Zn} + 5\text{As} + 20\text{Tl}$ 主要代表 SEDEX 型热液活动的贡献。此外, 上述沉积黄铁矿中 Zn/Ni 和 Tl/Co 比值从不含矿到成矿页岩中黄铁矿变化大 4~6 个数量级, 据此构筑了黄铁矿成矿矢量图(图 26)。

5.3 榴石

榴石中 Ti^{4+} 与 Sn^{4+} 有相似晶体化学性质, Ti 可以不同

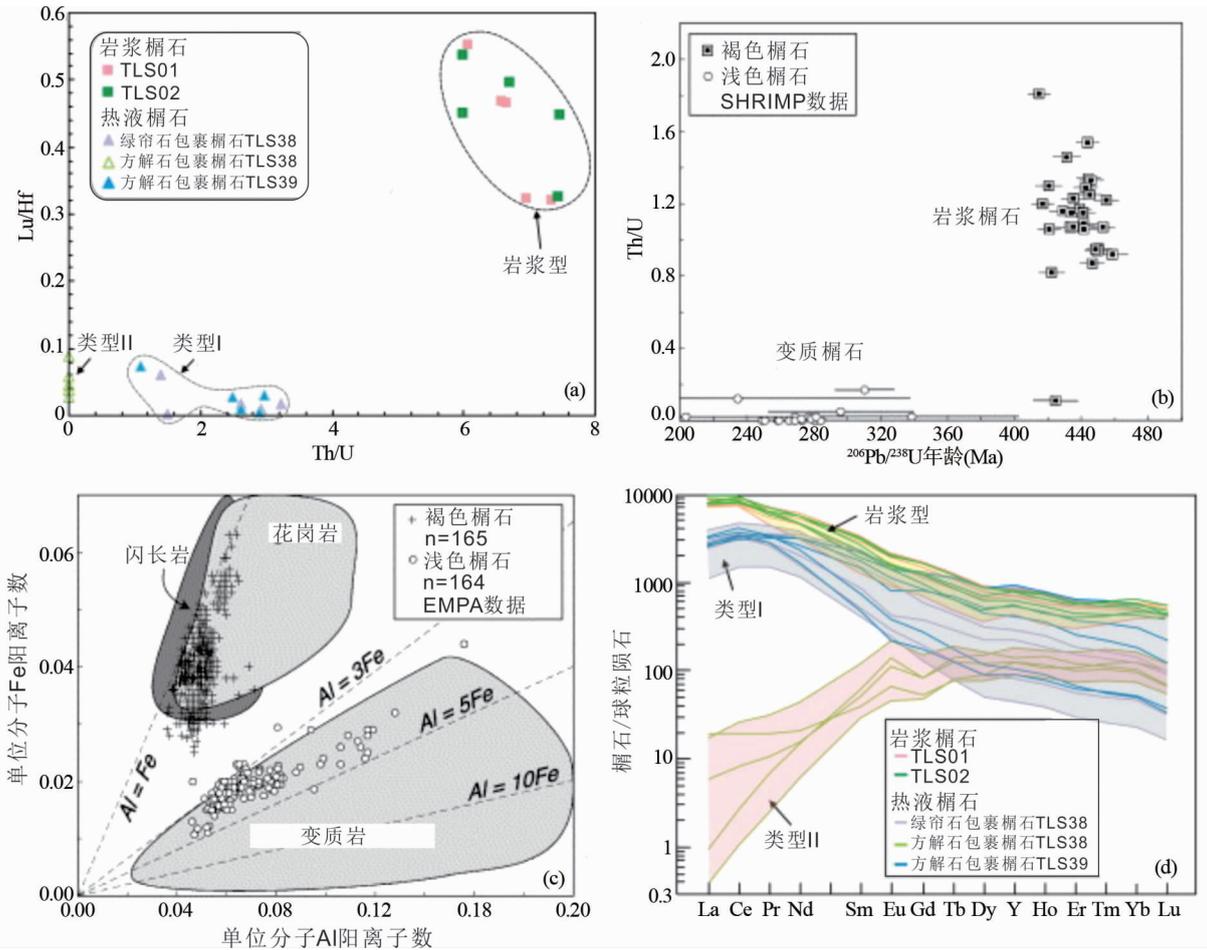


图 22 不同成因榴石的微量元素与稀土组成及单位分子的阳离子(据 Aleinikoff *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2010)

(a, d) 湖北铜绿山; (b, c) 美国 Galastobury 杂岩

Fig. 22 Chondrite-normalized REE pattern, Th/U of sphene and its Fe and Al cation per formula unit (after Aleinikoff *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2010)

程度地被 Sn 所替代, 并构成榴石—马来亚石 [CaSnSiO₅] 固溶体系列。王汝成等(2011)认为, 榴石可以作为判别花岗岩锡成矿能力的简便、实用的矿物学标志。他们对南岭地区中段 3 个含锡花岗岩(骑田岭、花山、姑婆山)和 3 个尚未发现重要锡矿化的花岗岩(连阳、大东山、九峰)中的榴石进行了较系统的矿物学研究。在这些花岗岩中, 榴石可形成于岩浆早期、晚期或黑云母绿泥石化的热液阶段。岩浆早期榴石含有微量 Sn(SnO₂ 一般低于 1%), 岩浆晚期榴石明显富 Sn, 在不同花岗岩中榴石 SnO₂ 可从约 3% 到 26%, 热液榴石则以富 Al, F 为特征。骑田岭、花山和姑婆山 3 个含锡花岗岩中岩浆阶段的及热液阶段的榴石都以富 Sn 为特征(SnO₂ 平均高于 0.4%), 显示 3 个花岗岩具有较强的锡成矿能力; 而在 3 个尚未发现重要锡矿的花岗岩中, 连阳、大东山花岗岩中的榴石明显贫 Sn(SnO₂ 含量低于 0.1%)。九峰花岗岩中的榴石与花山花岗岩十分相似, 岩浆榴石 SnO₂ 最高含量约 3%, 热液型榴石含 SnO₂ 也可达 2%, 预示九峰花岗岩可能具有较好的锡矿勘探前景。

5.4 磷灰石

磷灰石在岩浆演化过程中的稳定性及化学成分的多样性可与锆石媲美, 在某些方面甚至优于锆石。在斑岩铜矿带有关的斑岩体中, 显微斑晶磷灰石 SO₃ 含量高是吕宋弧(15Ma)到现代 Pinatubo 火山含水岩浆作用的共同特性。Hernández *et al.* (2002) 报道智利 El Teniente 超大型斑岩 Cu-Mo 矿床有关的硅质斑岩中磷灰石 SO₃ 含量范围 0.37% ~ 0.69%, 并出现硬石膏。菲律宾南 Mindanao Cotobato 斑岩铜矿中磷灰石 SO₃ 含量约 0.5%; 斐济斑岩 Cu 矿有关侵入岩中磷灰石 SO₃ 含量平均 0.31% ~ 0.57%。可见, 显微斑晶磷灰石 SO₃ 含量高是岩浆源区或相关流体氧化还原状态的反映, 氧逸度从 FMQ(铁橄榄石-磁铁矿-石英缓冲剂) 增加到 MH(磁铁矿-赤铁矿缓冲剂) 时, SO₃ 含量从 <0.04% 增加到 1% ~ 2.6% (Peng *et al.*, 1997)。因此, 磷灰石 SO₃ 含量对研究其结晶时的硅酸盐熔体氧化还原状态 (Imai *et al.*, 1993; Parat and Holtz, 2004) 及熔体 S 含量 (Parat and Holtz, 2005;

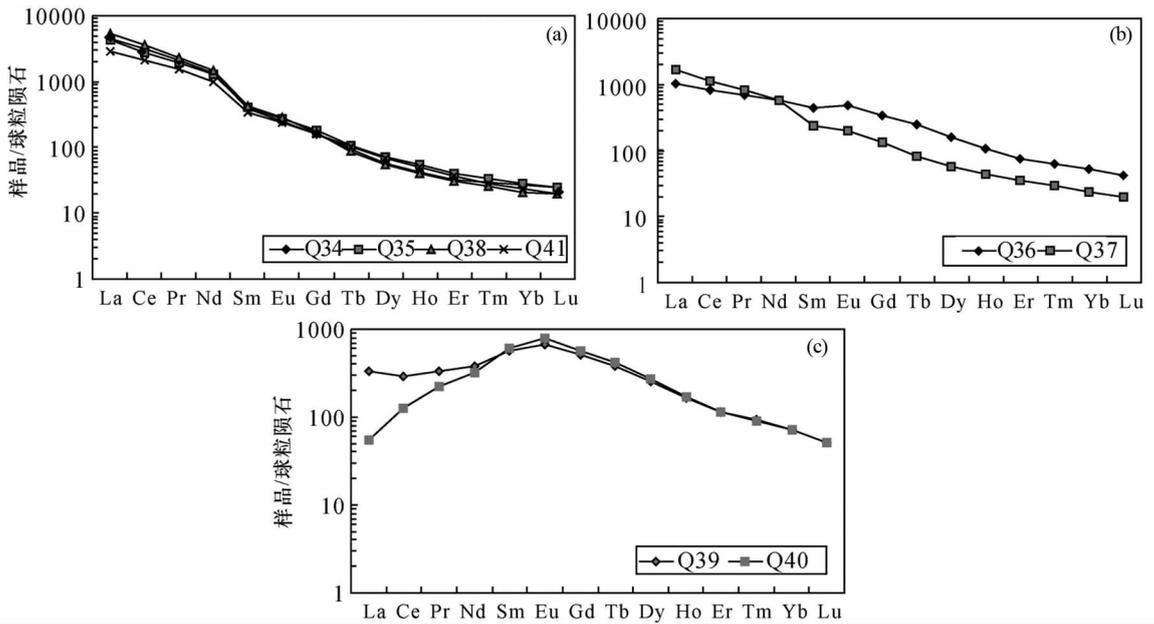


图 23 东坪金矿钾质和硅质蚀变碱性正长岩中磷灰石稀土元素组成(据赵振华等,2010)

(a,b)岩浆型;(c)热液型

Fig. 23 Chondrite-normalized patterns of apatite collected from K-feldsparitized and silicified alkaline syenite (after Zhao *et al.*, 2010)

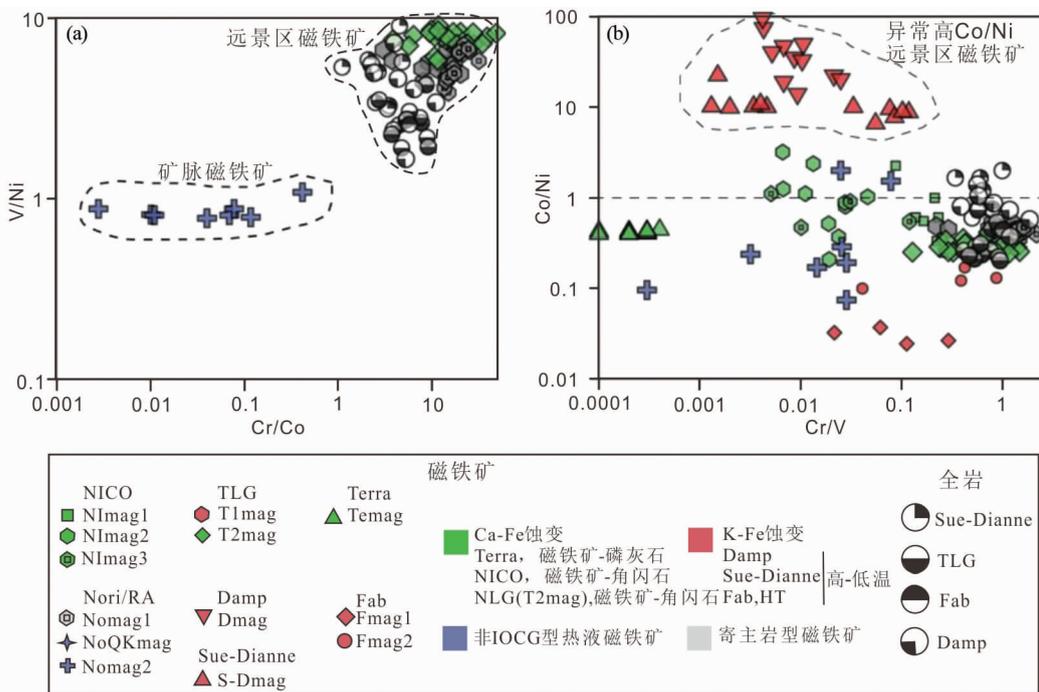


图 24 加拿大 Great Bear 古元古代岩浆带 IOCG 矿床中变质岩和矿床中磁铁矿 V/Ni-Cr/Co 及 Co/Ni-Cr/V 图解(据 Acosta-Góngora *et al.*, 2014)

(a) Treasure Lake 组变质岩与 Nori/Ra 远景区矿脉(Nomag2)磁铁矿;(b) Sue-Dianne 和 Damp 远景区与 Great Bear 岩浆带和 Treasure 湖其它变质岩岩石

Fig. 24 The V/Ni vs. Cr/Co and Co/Ni vs. Cr/V plots of magnetites from metamorphic and IOCG ores (after Acosta-Góngora *et al.*, 2014)

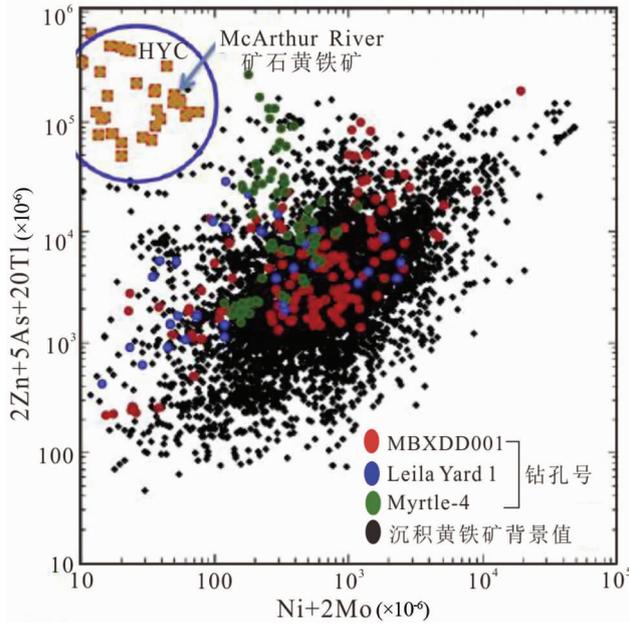


图 25 沉积黄铁矿微量元素指示 SEDEX 型 Zn-Pb-Ag 矿床成矿图 (据 Mukherjee and Large, 2017)
 图中 HYC 为研究区麦克阿瑟河矿床中矿石黄铁矿, MBXDD、LYI 和 MY4 为钻孔中黄铁矿, 黑色实心圆为全球不成矿沉积黄铁矿
 Fig. 25 A fertility diagram based on the analyses of trace element association of McArthur deposit and background sedimentary pyrite (after Mukherjee and Large, 2017)

Parat *et al.*, 2011) 有重要意义。日本晚新生代中-酸性火成岩磷灰石显微斑晶的 SO_3 含量低, 除北海道和本州岛少部分磷灰石样品 $> 0.25\%$ 外, 绝大部分样品均 $< 0.1\%$, 明显低于上述世界各地与斑岩 Cu-Au 或 Cu-Mo 矿床有关浅成岩浆岩中磷灰石 SO_3 含量 (Imai, 2004)。因此, 日本弧下地幔在岩浆产生过程中可能相对还原或未足够氧化 (Hattori, 2018), 可能是日本缺少斑岩 Cu 矿的原因之一。

张红等 (2018) 对西藏玉龙斑岩铜矿含矿斑岩和不含矿斑岩磷灰石的稀土及微量元素进行了比较, 结果显示含矿斑

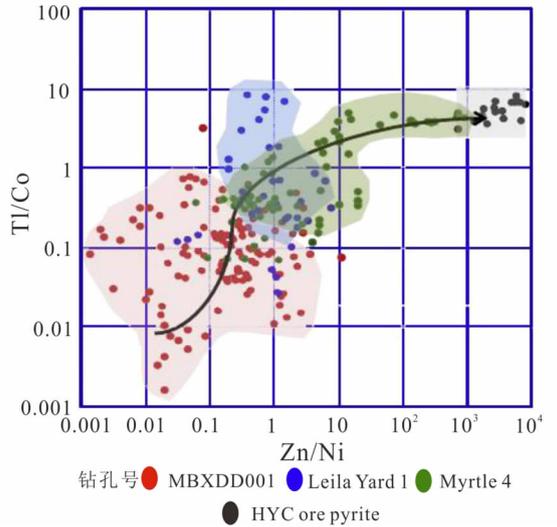


图 26 SEDEX 型矿床沉积黄铁矿 Zn/Ni-Tl/Co 矢量图 (据 Mukherjee and Large, 2017)
 Fig. 26 Pyrite vector diagram using Zn/Ni vs. Tl/Co in sedimentary pyrite (after Mukherjee and Large, 2017)

岩磷灰石富 Sr、Ba、Th、Pb 和 Zr, 贫 Y, 富稀土元素, 轻重稀土分馏明显并具 Ce 正异常。相对于不成矿斑岩, 成矿斑岩磷灰石的 Sr/Eu、Sr/Ce、Sr/Y 和 Th/U 比值相对较低, 变化范围相对较小, 而 Ce/Pb、Lu/Hf 比值较高, 变化范围较大, La/Yb 比值及变化范围与不含矿斑岩接近。

磷灰石的阴极发光和成分特点可指示不同的蚀变作用, 进而可用于斑岩成矿勘查的指示矿物。Bouzari *et al.* (2016) 的研究表明, 未蚀变和蚀变岩石中磷灰石在可见光和扫描电镜 (SEM) 没有明显变化, 但阴极射线发光 (CL) 揭示它们有明显差异: 未蚀变岩石中磷灰石发黄绿色、黄褐色和褐色光; K-硅酸盐蚀变岩中磷灰石发绿色光; 产在白云母 (即绢英岩) 蚀变岩中的磷灰石发灰色光。LA-ICP-MS 分析揭示了上述相关磷灰石的成分变化特点: 未蚀变的发黄绿色光的磷灰石 Mn 高 ($MnO: 0.3\% \sim 0.5\%$), Mn/Fe 比值高 (> 1); 发褐

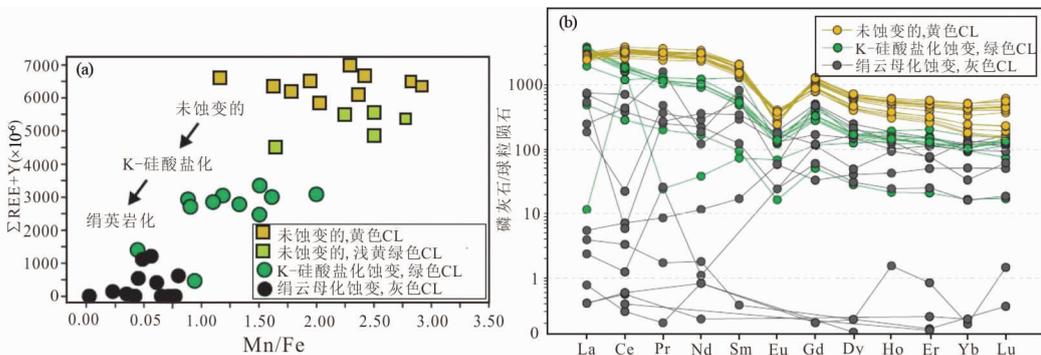


图 27 磷灰石阴极发光特点指示不同蚀变作用 (据 Bouzari *et al.*, 2016)
 Fig. 27 Correlation of the apatite luminescence and alteration with the Mn/Fe ratio (a) and abundance of REE and REE chondrite-normalized pattern (b) (after Bouzari *et al.*, 2016)

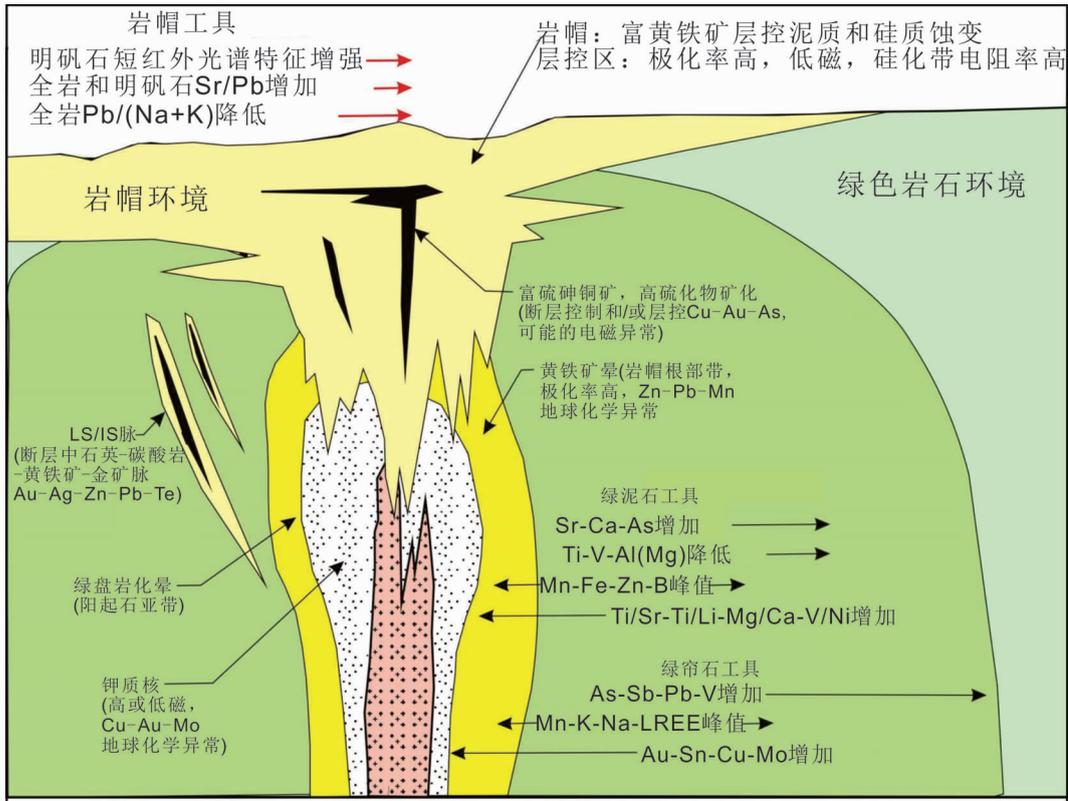


图 28 斑岩系统中蚀变分带及叠加关系示意图(据 Cooke *et al.*, 2014)

Fig. 28 Schematic illustration of alteration zoning and overprinting relationships in a porphyry system (after Cooke *et al.*, 2014)

色光的磷灰石 Mn 含量低,但 S、REE + Y 含量高(图 27a);K-硅酸盐蚀变岩中发绿色光的磷灰石是由于 Mn/Fe 比值低 (~1),并亏损其它微量元素,如 Cl、S 和 Na;发灰色光的产在白云母蚀变岩中的磷灰石是由于 Mn 的明显丢失 ($MnO < 0.15\%$),同时亏损 Na、S、Cl 和 REE(图 27b)。上述磷灰石结构、发光和成分与斑岩蚀变类型和强度之间的相关,使磷灰石成为在斑岩成矿勘查物质(包括土壤、风化层和冰川、河流)提取的重矿物范围内,快速有效的指示矿物。

5.5 绿泥石

绿泥石属单斜晶系、层状镁铁铝硅酸盐矿物,分正绿泥石和鳞绿泥石两个亚组,其基本结构由 2:1 层和层间氢氧化物层组成,一般晶体化学式可表示为: $(R_x^{2+} R_y^{3+} \square_{6-x-y})_6^{VI} (Si_z R_{4-z}^{3+})_4^{IV} O_{10} (OH)_8$, R^{2+} 代表二价阳离子, R^{3+} 代表三价阳离子, \square 代表八面体空位。

绿泥石可稳定存在于较宽的温度范围、产于多种地质环境,如成岩作用,低-高级变质作用及热液蚀变作用。伴随三种主要的阳离子替换: $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$ 、契尔马克替换 $AlIVAlVI \leftrightarrow Si(Mg, Fe^{2+})$ 、二八-三八面体替换 $3(Mg, Fe^{2+}) \leftrightarrow + 2AlVI$, 成分变化范围大,对压力、温度、全岩成分及所处环境的物理化学性质等很敏感。因此,绿泥石成分能反演其形成时的物理化学条件,有重要成矿与找矿标型意义(刘焱平等, 2016)。

绿泥石是斑岩矿床青磐岩化中典型蚀变矿物,其微量元素比值与其距矿床中心距离呈函数关系。Wilkinson *et al.* (2015) 分析了绿泥石 K、Li、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Mn、Co、Ni、Zn、Pb 等元素含量,其 Ti、V、Mg 含量随距矿床中心距离增加呈指数降低,其它元素则增加, Ti、V、Mg 与这些元素含量比值随距离变化达四个数量级(图 28)。据此,这些比值成为勘查斑岩矿床的灵敏矢量参数。绿泥石研究取得了以下重要研究成果(Cooke *et al.*, 2014, 2017; Wilkinson *et al.*, 2015, 2017; Huang *et al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2018):

第一,发现绿泥石-绿帘石-明矾石等蚀变矿物的微量元素可以有效指示矿化中心方向,可将元素异常范围扩展到 4~5km;

第二,利用蚀变矿物可以初步测算距矿体中心的大致距离,极大的提高了矿体预测的准确性,绿泥石中元素比值距矿床中心距离的计算公式:

$$X = [\ln(R/a)]/b$$

式中 X: 距矿床中心距离; R: 绿泥石中元素比值; a, b: 拟合的指数参数。图 29 和表 3 给出了印度尼西亚 Batu Hijau 铜矿的实例。

$$X = \ln[Ti/3 \times 10^6 Sr]/(-0.0088)$$

利用这些成果对美国 Resolution 超大型斑岩铜矿进行了预测,预测矿体位置与实际矿体距离不到 100m;对新疆卡拉

表3 印度尼西亚 Batu Hijau 斑岩铜矿绿泥石中作为距矿床中心距离函数的元素比值与指数参数 (据 Wilkinson *et al.*, 2015)
Table 3 Element ratios in chlorite and exponential fit parameters as a function of distance from the Batu Hijau porphyry Cu deposit center, Indonesia (after Wilkinson *et al.*, 2015)

比值	变化数量级	最大可视范围(km)	回归距离范围(m)	R ²	指数常数 b	标量常数 a
Ti/Ni	2.5	2.5	853 ~ 2192	0.82	-0.0039	4.7×10^2
Ti/Sr	3.5	2.5	764 ~ 1767	0.77	-0.0088	3.0×10^6
Ti/Li	3	2.5	764 ~ 2192	0.72	-0.0041	7.6×10^2
Ti/Pb	3	2.5	764 ~ 1767	0.71	-0.0074	6.0×10^6
V/Ni	2	5	853 ~ 4875	0.69	-0.0009	2.0×10
Ti/Ba	3	4	764 ~ 1767	0.67	-0.0076	1.0×10^6
Ti/K	2.5	3	764 ~ 1767	0.67	-0.0062	6.4×10^3
Ti/Co	3	2.5	764 ~ 2192	0.67	-0.0044	5.0×10^2
Mg/Ca	2	5	764 ~ 4875	0.66	-0.0009	7.2×10^2
Mg/Sr	2	2	764 ~ 1767	0.65	-0.0051	3.0×10^7
Mg/Sr	2.5	5	764 ~ 4875	0.6	-0.0011	2.1×10^5

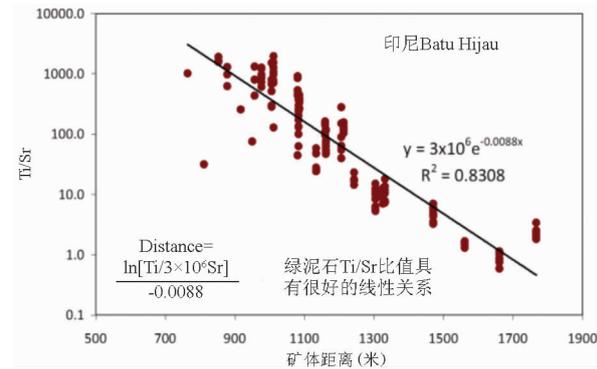


图29 印度尼西亚 Batu Hijau 斑岩铜矿绿泥石 Ti/Sr 比值与距矿床中心距离关系 (据 Cooke *et al.*, 2014)

Fig. 29 Plot of chlorite Ti/Sr ratios as a function of radial distance from the center of Batu Hijau porphyry Cu deposit (after Cooke *et al.*, 2014)

塔格 VMS 铜矿 (Huang *et al.*, 2018) 和新疆延东斑岩铜矿蚀变矿物勘查研究 (Xiao *et al.*, 2018), 均显示了很好的有效性。

第三, 初步判别成矿规模, 例如用绿泥石 Zn-Mn 含量变化判别斑岩矿床矿化强弱 (图 30)。

西藏那若斑岩中绿泥石的 Al^{IV} 及 $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg^{2+})$ 与 Cu、Au 品位呈正相关, 可以作为斑岩型矿床富矿体的指示标志 (图 31, 杨超等 2015)。

5.6 绿帘石

绿帘石 $A_2M_3[T_2O_7][TO_4](O, F)(OH, O)$, 式中 $A = Ca, Mn^{2+}, Sr, Pb, REE$, 及其它三价阳离子, $M = Al, Fe^{3+}, Mn^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}$ 和 REE , $T = Si$ 。矿物分子式可简单表示为 $Ca_2Al_2Fe^{3+}[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$ 。

绿帘石形成温度 $>280^\circ C$, 是典型的热液蚀变、变质成因

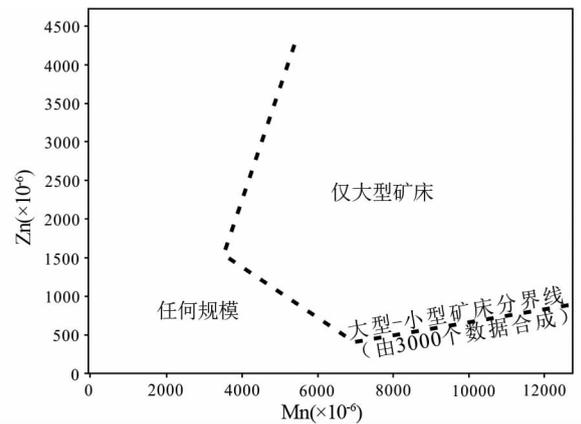


图30 斑岩矿床规模的 Zn-Mn 关系 (据陈华勇, 2016 内部报告)

Fig. 30 Discrimination plot of Zn-Mn for scale of porphyry Cu deposits

矿物。绿帘石已成为研究斑岩系统地球化学和找矿的指示矿物, 它的微量元素化学可提供探测斑岩成矿能力的矢量信息。例如, 在黄铁矿晕外 1~2km 可提供成矿斑岩位置, 末端探途元素 As、Sb、Pb、Zn 和 Mn 在距矿体中心 1.5km 外的绿帘石中非常富集 (Cooke *et al.*, 2014), 与全岩微量元素含量 (中值) 比较, 斑岩中绿帘石 As、Sb、Pb 含量高于全岩 2 个数量级 (图 32、图 33)。

Hart *et al.* (2017) 用绿帘石成分统计分析区分蒙古 Oyu-Tolgoi 超大型斑岩铜矿的成矿与不成矿绿帘石, 将多元变量 (各种微量元素含量) 统计分析投影图 (图 34) 分成两组: P1、P2 (为包括不同微量元素的线性判别函数), P1 为泥盆纪成矿系统, P2 为成矿后石炭纪系统。用这种方法在同一系统中区分出了成矿的及与成矿无关的两次事件, 这对于确切解释找矿方向或靶区是很关键的。其判别投影分析 (Discriminant Project Analysis-DPA) 所用分析软件为 ioGAS[®],

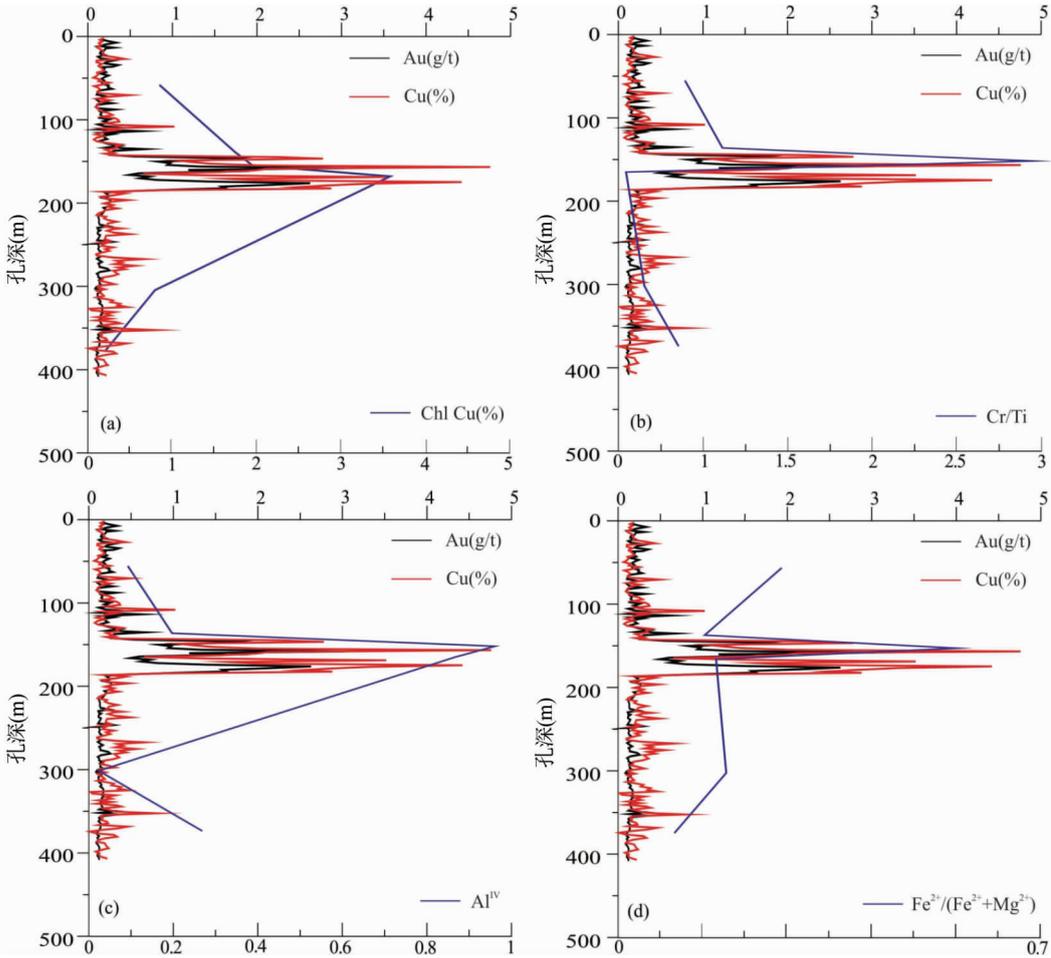


图 31 西藏拿若矿床钻孔中绿泥石 Cu、Cr/Ti、Al^{iv}、Fe²⁺/(Fe²⁺ + Mg²⁺) 与 Cu、Au 品位关系(据杨超等,2015)

Fig.31 Relationship between Cu, Cu/Ti, Al^{iv} and Fe²⁺/(Fe²⁺ + Mg²⁺) in chlorite and grades of Cu and Au in Naruo deposit (after Yang *et al.*, 2015)

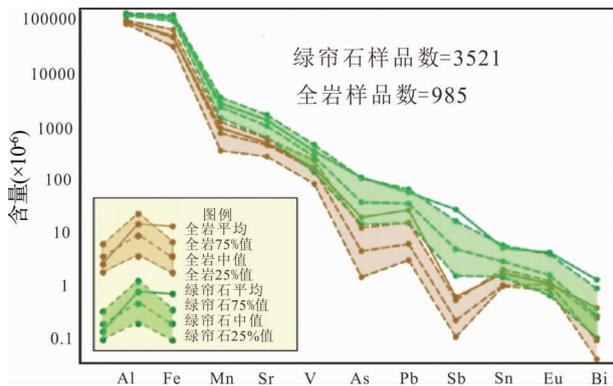


图 32 绿帘石与全岩微量元素含量平均值、中值对比(据 Cooke *et al.*, 2014)

绿色为绿帘石,可见绿帘石明显比全岩富集 As、Sb、Pb 等微量元素

Fig.32 Comparison of epidote and whole-rock geochemical data showing median, meanm 25% and 75% results (after Cooke *et al.*, 2014)

可参考 Flury(1997)、Mao *et al.* (2016) 及本文章节 2.2 有关磷灰石用于矿床分类的论述。

5.7 锆石

花岗岩中锆石的锆石/全岩微量元素分配系数(锆石与寄主岩石微量元素含量比值,不是锆石/熔体分配系数)可用作找矿标志(Nardi *et al.*, 2013): La 0.8, Ce 1.7, Pr 2.1, Nd 3.4, Sm 9.8, Eu 7.9, Gd 24, Tb 37, Dy 69, Ho 117, Er 167, Tm 281, Yb 379, Lu 437, Nb 1.6, Ta 2.9, Th 27, U 177, Y 109, 并做 $Eu^*/Eu-Yb, Nb-Th$ 和 $(Y/200 + Lu/10 + Nb) - Nb/Ce$ 等图解,可用作区分 A 型、I 型和橄榄玄粗质花岗岩。Th/U 高(1~10), Y/Ho 低(<20), Sm/Nd > 0.5, Nb/Y > 0.8, Hf 2% 的锆石可作为成矿标志。

大量研究表明,斑岩型矿床的成矿作用与氧逸度密切相关,形成有经济意义的斑岩矿床的斑岩体氧逸度较高, f_{O_2} 一般 > FMQ + 2 (Mungall, 2002; Sun *et al.*, 2013, 2015) 或 FMQ + 2.3 (Jugo, 2009)。锆石的 Ce 异常不仅可作为斑岩体成矿时

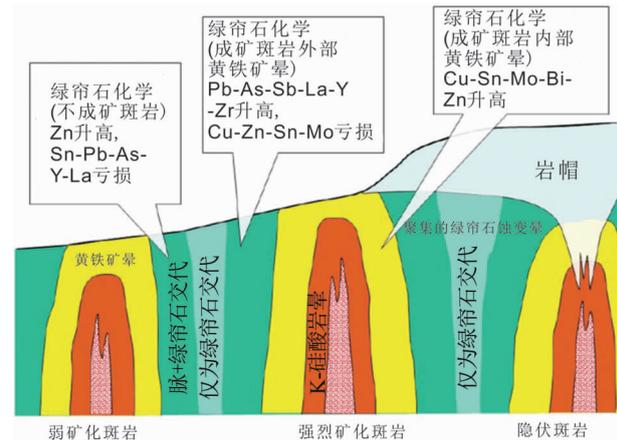


图 33 围绕菲律宾 Baguio 斑岩矿区成矿与弱矿化斑岩的绿帘石微量元素变化(据 Cooke *et al.*, 2014)

Fig. 33 Summary of epidote trace element compositions that occur around well-mineralized and weakly mineralized porphyries in the Baguio mineral district (after Cooke *et al.*, 2014)

的氧逸度标志,也可作为斑岩体是否能成矿及成矿规模的指标 (Ballard *et al.*, 2002; Liang *et al.*, 2006, 2009; Han *et al.*, 2013; Qiu *et al.*, 2013; Shen *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2017; Meng *et al.*, 2018)。

Liang *et al.* (2006) 对西藏玉龙斑岩铜矿区成矿与不成矿斑岩体锆石的 Ce 异常研究表明,成矿斑岩体的 Ce^{4+}/Ce^{3+} 平均值范围为 201 ~ 334, 不成矿的斑岩体为 93 ~ 112。Shen *et al.* (2015) 对中亚造山带的不同规模(中-大-超大型)斑岩铜矿的氧逸度与铜储量关系研究表明,斑岩铜矿规模与氧逸度呈明显正相关,超大型规模的矿床氧逸度明显高于 $\Delta NNO + 4$, 而中型规模的矿床低于 $\Delta NNO + 2$ (图 35)。Meng *et al.* (2018) 对我国三江地区及世界斑岩 Cu-Au 矿床与不成矿斑岩中锆石的 Ce^{4+}/Ce^{3+} -Eu/Eu^{*} 的对比表明,成矿斑岩锆石具有较高的 Ce^{4+}/Ce^{3+} 和 Eu/Eu^{*} 值(图 36)。

5.8 闪锌矿和磁黄铁矿 Zn-Fe 同位素

对东升庙超大型铅锌矿中闪锌矿和磁黄铁矿的 Zn-Fe 同位素组成进行了原位分析(Gao *et al.*, 2018),在其主矿体中闪锌矿 $\delta^{66}Zn$ 从 0.17‰ 变化到 0.40‰, $\delta^{56}Fe$ 从 -1.78‰ 变

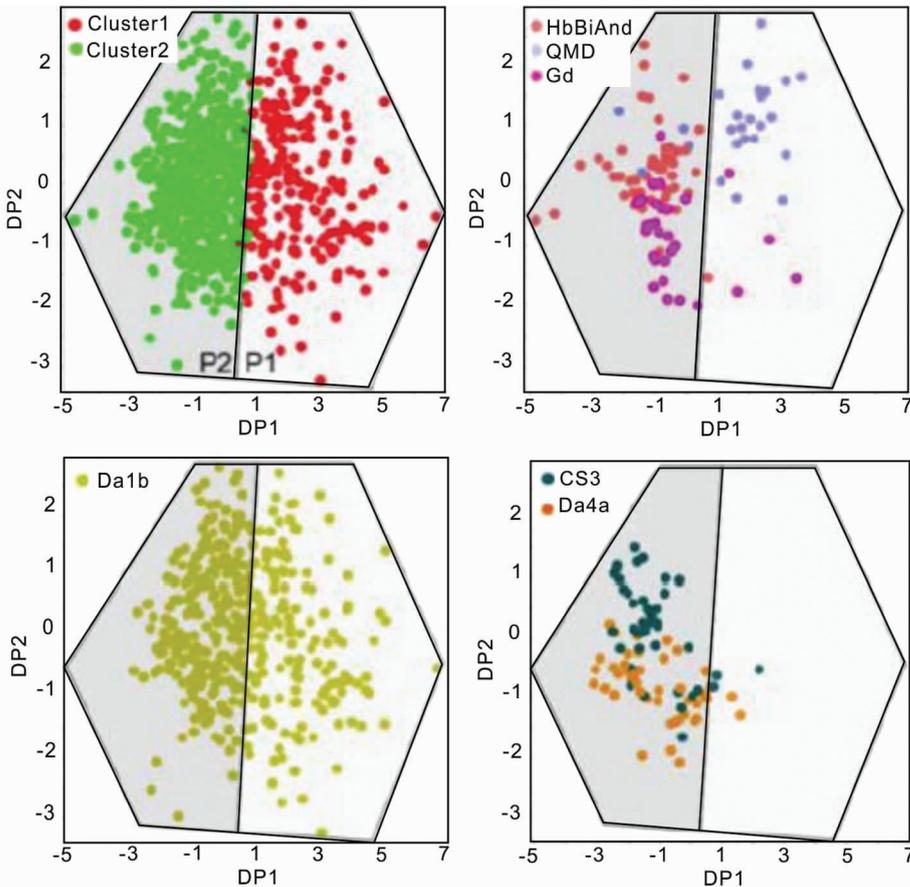


图 34 区分蒙古 Oyu-Tolgoi 超大型斑岩铜矿区泥盆纪成矿与成矿后石炭纪叠加岩浆事件的绿帘石成分判别图解(据 Hart *et al.*, 2017)

Fig. 34 Discriminant projection plots of epidote data from the Oyu Tolgoi district, Mongolia (after Hart *et al.*, 2017)

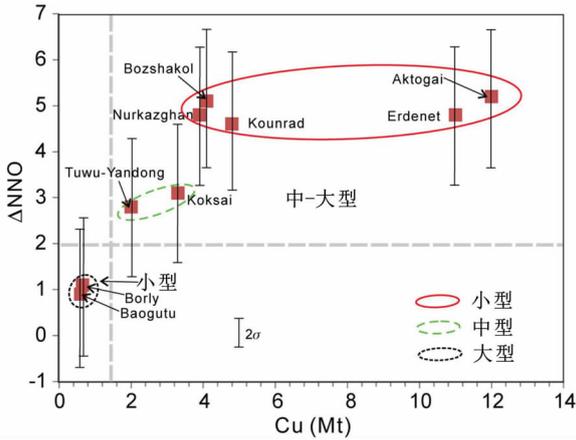


图 35 锆石氧逸度指示中亚造山带 (CAOB) 斑岩铜矿成矿规模 (Shen *et al.*, 2015)

图中锆石氧逸度根据 Ce^{4+}/Ce^{3+} 和锆石结晶温度关系获得, 花岗岩 ASI = 1.25

Fig. 35 Average ΔNNO vs. Cu metal (Mt) of porphyry Cu deposits in the CAOB, based on the relationship between Ce^{4+}/Ce^{3+} vs. temperatures for granitoids (after Shen *et al.*, 2015)

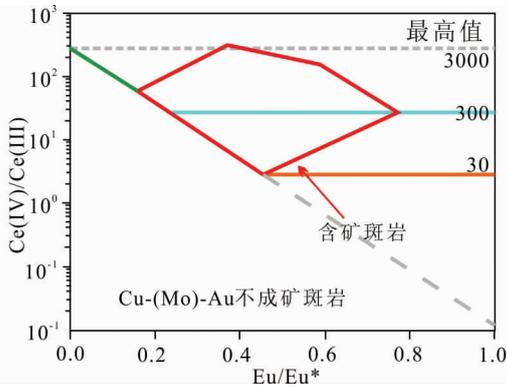


图 36 我国云南三江地区及世界斑岩 Cu-Au 矿床与不成矿斑岩的 Ce^{4+}/Ce^{3+} -Eu/Eu* 对比 (据 Meng *et al.*, 2018)

Fig. 36 Correlation between Ce^{IV}/Ce^{III} and Eu/Eu^* values for the porphyry Cu-Au deposits from Yunnan Sanjiang and world (after Meng *et al.*, 2018)

化到 -0.35% , 磁黄铁矿显示了同样变化。最明显的特征是在主矿体内, 从内向外 (从南西向东北), $\delta^{66}Zn$ 和 $\delta^{56}Fe$ 呈明显增加, 而 Pb 同位素组成的均一表明, 矿床的金属来源单一。Zn-Fe 同位素组成的这种空间变化规律是热液流体流动过程中瑞利分馏控制, 轻的 Zn-Fe 同位素优先在早期硫化物中沉淀, 闪锌矿和磁黄铁矿的沉淀分别对 Zn-Fe 同位素组成起关键控制作用。Zn-Fe 同位素组成的侧向空间变化也可作为勘探时的方向工具。

6 矿物微量元素用于成矿找矿研究的相关问题

矿物微量元素成分, 特别是单颗粒微区原位分析, 使矿物成为矿床成矿找矿研究的强力工具。但是, 研究工作的深入和大量数据的积累揭示, 矿物微量元素的分布和控制因素是复杂的, 无论是分析仪器的选择, 还是对所获数据的处理, 都应按分析对象, 有选择的差别对待。

6.1 矿物微量元素数据的处理

同一或不同矿物单颗粒微量元素含量的分析是大量的, 并常常是从核部到边部的剖面点分析, 数据变化具有明显的矢量性, 因此, 同一矿床或不同矿床同种矿物颗粒、不同矿物颗粒分析数据的对比应采取针对性的处理或表示方法。

6.1.1 箱线图

越来越多的研究采用箱线图或盒须图 (Box and whisker plot) 表示单颗粒矿物微量元素含量, 该图以小长方形图展现某矿物的微量元素含量, 图中包括全部分析数据的多个统计量: 中位值、平均值、四分位值 (上、下), 或边缘值 (上、下), 异常值和样品数用点分别放在长方形外的上、下 (图 37、图 38)。不同作者的箱线图包括的统计参数略有差异。

箱线图是描述矿物微量元素数据的一种统计方法, 它可以粗略地看出数据分布的对称性、分散性等信息, 特别便于同一矿床或不同矿床矿物间对比 (图 37a), 目前已广泛用于矿床单矿物微量元素对比研究。

6.1.2 数据的数理统计函数

单颗粒矿物微区原位微量元素定量分析数据的积累量越来越大, 甚至达到海量, 剖析这些微量元素之间的关系及与矿物形成过程、物理化学条件之间的因果关系, 仅用简单的微量元素含量平均值及其它们之间简单的二维相关关系显然是不够的。

地球化学变量具有随机性和统计规律, 大量矿物微量元素的分析数据可用矩阵表示, 进而通过数学模型, 如聚类分析、因子分析、多元线性回归分析、判别分析等, 在本文介绍的不少矿物微量元素地球化学研究中均有应用。这些方法的共同特点是采用了综合指标, 即用统计方法, 选择单项和多项指标, 综合评价所研究矿物的存在体系-矿床形成条件和过程 (赵振华, 2016)。例如, 对锆石微量元素数据用递归分割法 (recursive partitioning, 简称 RP) 进行处理, 建立分类和回归树 (classification and regression trees, 简称 CART), 探讨锆石的源区类型 (Belousova *et al.*, 2002)。Vermeesch (2006a, b) 在对 756 件玄武岩、45 种微量元素分析数据用上述方法构建分类树基础上, 用穷举分析 (exhaustive exploration), 在 14190 个三元图解中获得了玄武岩形成构造背景的 Ti/50-V-Sc \times 5 和 Ti/50-V-Sm \times 50 最佳微量元素判

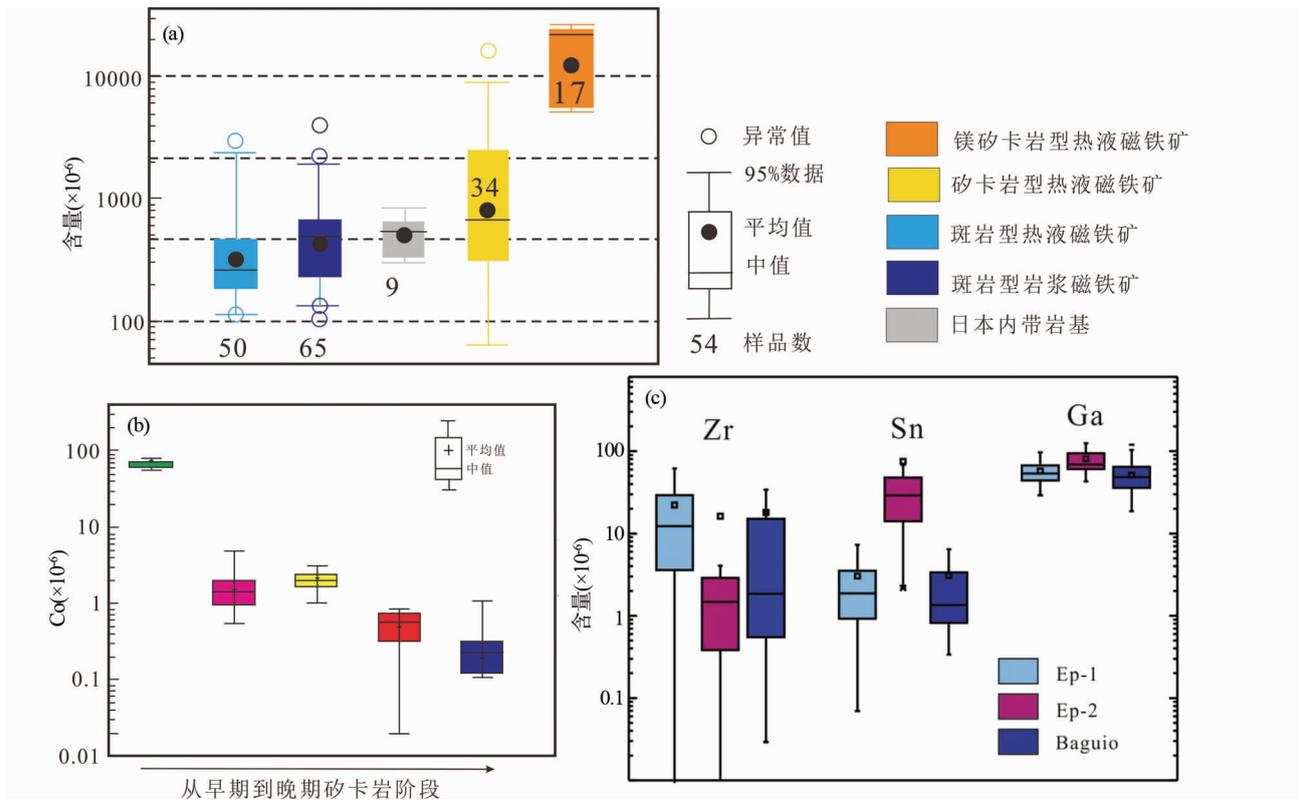


图 37 微量元素箱线图

(a)美国南部斑岩 Cu 矿、矽卡岩 Cu 矿 (Nadoll *et al.*, 2015); (b) 云南北衙金多金属矿磁铁矿 (Sun *et al.*, 2017); (c) 新疆土屋-延东斑岩 Cu 矿绿帘石 (Xiao *et al.*, 2018)

Fig. 37 Box and whisker plots showing the trace element contents of magnetites from porphyry and skarn Cu deposits, southern USA (Nadoll *et al.*, 2015) and Au multimetal deposit Beiya, Yunnan (Sun *et al.*, 2017) and epidote from Tuwu-Yandong, eastern Xinjiang (Xiao *et al.*, 2018)

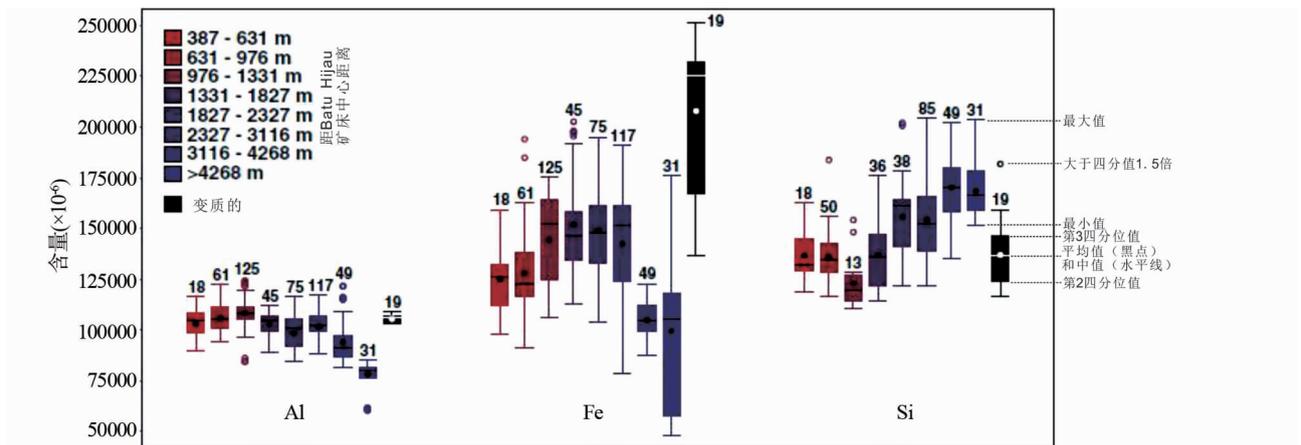


图 38 印度尼西亚 Sunbawa 岛距 Batu Hijau 斑岩中心不同距离(m)的绿帘石与变质绿帘石成分对比箱线图 (据 Wilkinson *et al.*, 2015)

相邻色调按距离变化,蓝色距离最远;变质绿帘石:黑色;平均值:黑点;中值:水平线;二分位值和三分位值:盒的长度;图中数字为分析数;圆圈为大于盒中 1.5 倍四分位值的异常值

Fig. 38 Comparison of metamorphic chlorite compositions with chlorites from Batu Hijau binned in terms of distance of samples from the porphyry center (after Wilkinson *et al.*, 2015)

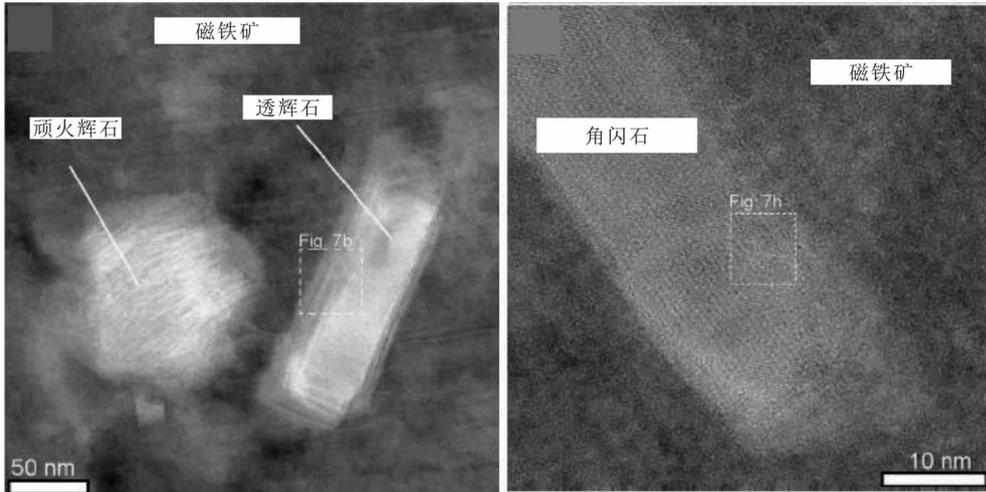


图 39 智利 Los Colorados IOCG 型矿床中磁铁矿的纳米级矿物颗粒(据 Deditius *et al.*, 2018)
Fig. 39 Bright-field, low-magnification TEM images of Nanoparticles (NPs) in magnetite from Los Colorados IOCG deposit, Chile (after Deditius *et al.*, 2018)

别图解。Hart *et al.* (2017)用绿帘石微量元素成分的判别投影分析(Discriminant Project Analysis,简称DPA),区分蒙古Oyu-Tolgoi超大型斑岩铜矿成矿与不成矿斑岩体;Mao *et al.* (2016)用这种方法对磷灰石的微量元素数据进行分析,划分了矿床类型(见本文章节5.6和章节1.2)。

6.2 纳米级矿物颗粒

作为成矿或找矿的示踪和指示矿物是以其微量元素含量及分布特征为基础的,类质同象置换是其控制因素的基础,而微量元素在矿物中的赋存形式是查明其基础的关键。随着研究工作的深入和分析测试技术的提高,微量元素在矿物中类质同象存在形式受到挑战,纳米级(Nanoparticles-Nps)矿物的研究是典型实例,它为解释困惑矿物微量元素地球化学研究中某些矛盾问题,如用磁铁矿微量元素进行矿床类型划分,提供了新的钥匙。

最近对智利 Los Colorados IOCG 型矿床中三个世代的热液磁铁矿的微量元素赋存状态开展了研究(Deditius *et al.*, 2018),先用电子探针测定磁铁矿的微量元素分布及含量(背散射BSE和波谱WDS分析),而后对微量元素富集的环带区进行透射电子显微镜分析测试(详细方法见该文献)。分析结果发现有六种纳米级矿物,包括透辉石、单斜顽火辉石、角闪石、云母、钛铁尖晶石及富钛磁铁矿(图39)。此外,还在单个磁铁矿晶体中发现富铝(2%~3%)纳米级晶域(nanodomain)。这种结果表明,这些纳米级矿物颗粒是从热液中过饱和,或从磁铁矿基质中出溶后形成,而后在磁铁矿表面连续生长过程中被包裹进来,也表明纳米级颗粒的形成促进了寄主矿物中新相的出溶。大量纳米级矿物颗粒的存在表明,磁铁矿生长过程中微量元素的进入是复杂的,在解释磁铁矿中微量元素进入的机制及其对矿床的形成意义、矿

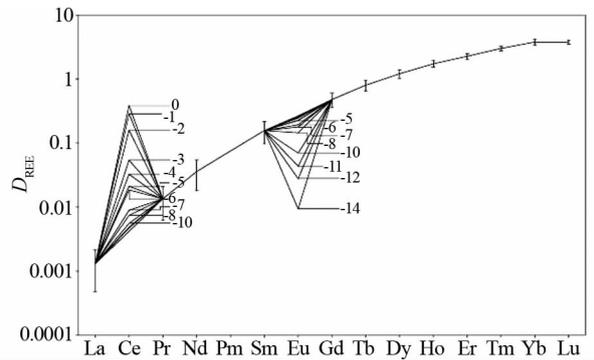


图 40 不同氧逸度条件下锆石的 REE 分配系数(据 Burnham and Berry, 2012)

Fig. 40 REE partition coefficients determined by LA-ICP-MS, showing the co-variation of the Ce and Eu anomalies (Ce/Ce^* and Eu/Eu^*) as a function of the $\log f_{O_2}$ values indicated (after Burnham and Berry, 2012)

床类型判别时应慎重,应结合精细的矿物生成组合、期次和结构分析,如在原生热液磁铁矿受后期热液作用发生溶解和重新沉淀(Hu *et al.*, 2015;陈华勇和韩金生, 2015)。

6.3 锆石 Ce 异常与氧逸度问题

Ce^{4+} 与 Zr^{4+} 相似, Ce^{4+} 比 Ce^{3+} 易进入锆石, 由于三、四价离子在锆石中扩散慢, 因此, Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值在锆石结晶后保持不变。大量锆石的稀土元素组成研究证实其 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值与锆石形成时氧逸度有关(Ballard *et al.*, 2002), 锆石的合成实验也证明了这个规律, Burnham and Berry (2012) 实验测定了锆石的稀土分配系数及氧逸度对 Eu、Ce 异常的控制(图40)。

火成岩中锆石 Ce 异常 (Ce^{4+}/Ce^{3+}) 被广泛用于成矿与不成矿及成矿规模等研究 (Hinton and Upton, 1991; Ballard *et al.*, 2002; Liang *et al.*, 2006, 2009; Han *et al.*, 2013; Qiu *et al.*, 2013; Shen *et al.*, 2015; Trail *et al.*, 2011, 2012; Burnham and Berry, 2012)。但是, 越来越多的应用发现, 用锆石 Ce 异常计算的岩浆岩氧逸度常出现很大变化范围, 而且常是数量级的范围, 如斑岩 Cu 矿相关中酸性斑岩锆石的 Ce^{4+}/Ce^{3+} 变化可达两个数量级。造成锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 变化大的主要原因有:

(1) 锆石 LREE 含量变化很大, 其原因可能是存在富 LREE 的显微矿物包裹体, 如独居石、褐帘石或榍石等, 计算表明, 占锆石体积 0.01% ~ 0.001% 的富 LREE 矿物可强烈影响锆石的 LREE 含量 (Jain *et al.*, 2001)。为鉴别锆石中富 LREE 矿物包裹体的存在, 应分析锆石的 P 含量, 当 P 含量和 LREE 均高时, 应考虑富 LREE 矿物包裹体的存在。Ca/Sr 比值、Th (相对于 U) 含量非常高、高 Sr 和 Al, 可分别鉴别榍石/磷灰石、独居石、磷灰石和褐帘石等包裹体 (Miles *et al.*, 2014)。电子探针的背散射 BSE 和波谱 WDS 分析与透射电镜 (TEM) 分析是确切鉴别锆石显微矿物包裹体, 特别是纳米级矿物包裹体的有效手段 (Ciobanu *et al.*, 2011; Deditius *et al.*, 2018);

(2) 热液锆石的 LREE 富集原因可能与石榴子石类似, 除可能存在富 LREE 纳米级矿物包裹体外, 锆石在流体 (不是熔体) 系统中的生长受流体成分、晶体生长速率、表面吸附、扩散及水/岩比例等因素控制。而许多模拟和实验证实 HREE 含水络合物组合比 LREE 更强, 使得在含水流体中 LREE 应优先进入锆石 (本文章节 4.1);

(3) Ce^{4+}/Ce^{3+} 的计算时与 La 有关, 而锆石对 LREE 分配系数很低, La 含量很低, 常在 LA-ICP-MS 或 SIMS 分析的检出限之下, 造成 La 分析误差大;

(4) 榍石的结晶也会影响锆石的 Eu 和 Ce 的异常 (Loader *et al.*, 2017);

(5) 锆石的合成实验表明 (Burnham and Berry, 2012; Trail *et al.*, 2012), Ce 和 Eu 的分配系数与锆石结晶温度及晶出锆石的熔体碱度和铝饱和指数 ASI (实验条件为 0.50 ~ 1.25) 有关:

$$\ln(Ce/Ce^{\#})_D = (0.1156 \pm 0.0050) \times \ln f_{O_2} + (13860 \pm 708)/T(K) - (6.125 \pm 0.484)$$

因此, 在运用锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 讨论氧逸度时应测定锆石的 Ti 含量, 并用锆石 Ti 温度计讨论其氧逸度 (Trail *et al.*, 2012; Miles *et al.*, 2014)。

6.4 矿物原位定年

用 LA-ICP-MS U-Pb 或 SIMS 原位测定年龄, 不同种矿物 (例如榍石与锆石) 之间存在明显的基体效应, 而同种矿物之间基体效应则很小。因此, 必须用同种矿物作为外部标样进行元素分馏校正, 所获数据才更为可靠。此外, 矿物原位定

年数据信息的意义需通过所测定矿物的组构特点, 以及寄主岩石、矿石中的矿物组合判断。

叶大年院士在结构光性矿物学方面做出了杰出贡献, 在叶先生八十华诞之际, 谨以此文表示热烈祝贺。

References

- Acosta-Góngora P, Gleeson SA, Samson IM, Ootes L and Corriveau L. 2014. Trace element geochemistry of magnetite and its relationship to Cu-Bi-Co-Au-Ag-U-W mineralization in the Great Bear magmatic zone, NWT, Canada. *Economic Geology*, 109(7): 1901 - 1928
- Aldrich LT, Davis GL, Tilton GR and Wetherill GW. 1956. Radioactive ages of minerals from the Brown Derby Mine and the Quartz Creek granite near Gunnison, Colorado. *Journal Geophysics Research*, 61: 215 - 232
- Aleynikoff JN, Wintsch RP, Fanning CM and Dorais MJ. 2002. U-Pb geochronology of zircon and polygenetic titanite from the Glastonbury Complex, Connecticut, USA: An integrated SEM, EMPA, TIMS, and SHRIMP study. *Chemical Geology*, 188(1-2): 125 - 147
- Arató R and Audétat A. 2017a. Experimental calibration of a new oxybarometer for silicic magmas based on vanadium partitioning between magnetite and silicate melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209: 284 - 295
- Arató R and Audétat A. 2017b. Vanadium magnetite-melt oxybarometry of natural, silicic magmas: A comparison of various oxybarometers and thermometers. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172(7): 52
- Balan E, De Villiers JPR, Eeckhout SG, Glatzel P, Toplis MJ, Fritsch E, Allard T, Galoisy L and Calas G. 2006. The oxidation state of vanadium in titanomagnetite from layered basic intrusions. *American Mineralogist*, 91(5-6): 953 - 956
- Ballard J, Palin, JM and Campbell IH. 2002. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce (IV)/Ce (III) in zircon; Application to porphyry copper deposits of northern Chile. *Contribution to Mineralogy Petrology*, 144(20): 347 - 364
- Bao ZW, Sun WD, Li CJ and Zhao ZH. 2014. U-Pb dating of hydrothermal zircon from the Dongping gold deposit in North China: Constraints on the mineralization processes. *Ore Geology Reviews*, 61: 107 - 119
- Baxter EF and Scherer EE. 2013. Garnet geochronology: Timekeeper of tectonometamorphic processes. *Elements* 9(6): 433 - 438
- Baxter EF, Caddick MJ and Ague JJ. 2013. Garnet: Common Mineral, Uncommonly Useful. *Elements*, 9(12): 415 - 419
- Belousova EA, Griffin WL, O'Reilly SY and Fisher NI. 2002. Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143(5): 602 - 622
- Berry AJ, Yaxley GM, Hanger BJ, Woodland AB, de Jonge MD, Howard DL, Paterson D and Kamenetsky VS. 2013. Quantitative mapping of the oxidative effects of mantle metasomatism. *Geology*, 41(6): 683 - 686
- Bird AF, Thirlwall MF, Strachan RA and Manning CJ. 2013. Lu-Hf and Sm-Nd dating of metamorphic garnet: Evidence for multiple accretion events during the Caledonian orogeny in Scotland. *Journal of the Geological Society*, 170(2): 301 - 317
- Boutroy E, Dare SAS, Beaudoin G, Barnes SJ and Lightfoot PC. 2014. Magnetite composition in Ni-Cu-PGE deposits worldwide: Application to mineral exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 145: 64 - 81
- Bouzari F, Hart CJR, Bissig T and Barker S. 2016. Hydrothermal alteration revealed by apatite luminescence and chemistry: A potential indicator mineral for exploring covered porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 111(6): 1397 - 1410

- Buick IS, Maas R and Gibson R. 2001. Precise U-Pb titanite age constraints on the emplacement of the Bushveld Complex, South Africa. *Journal of the Geological Society*, 158(1): 3–6
- Burnham AD and Berry AJ. 2012. An experimental study of trace element partitioning between zircon and melt as a function of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95: 196–212
- Carew MJ. 2004. Controls on Cu-Au mineralisation and Fe-oxide metasomatism in the Eastern Fold Belt, NW Queensland, Australia. Ph. D. Dissertation. Townsville: James Cook University
- Carmichael ISF and Ghiorso MS. 1986. Oxidation-reduction relations in basic magma: A case for homogeneous equilibria. *Earth and Planetary Science Letters*, 78(2–3): 200–210
- Carr SD. 1991. U-Pb zircon and titanite ages of 3 Mesozoic igneous rocks, south of the Thor Odin Pinnacles area, Southern Omineca belt, British-Columbia. *Canadian Journal of Earth Science*, 28(11): 1877–1882
- Che XD, Linnen RL, Wang RC, Aseri A and Thibault Y. 2013. Tungsten solubility in evolved granitic melts: An evaluation of magmatic wolframite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106: 84–98
- Che XD, Wu FY, Wang RC, Gerdes A, Ji WQ, Zhao ZH, Yang JH and Zhu ZY. 2015. In situ U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite by LA-ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 65: 979–989
- Chen F, Lin CY, Zhang HF and Xie HS. 1995. Generality on Mineralogical Physics. Beijing: Science Press, 1–478 (in Chinese)
- Chen GY, Li MH, Wang XF, Sun DS, Sun CM, Wang ZF, Su YX and Lin JX. 1984. Genetic mineralogy of Gongehangling iron mine. *Journal Mineralogy and Petrology*, 4(2): 3–4 (in Chinese with English abstract)
- Chen GY, Sun DS and Yin HA. 1987. Genetic Mineralogy and Prospecting Mineralogy. Chongqing: Chongqing Press (in Chinese)
- Chen HY and Han JS. 2015. Study of magnetite: Problems and future. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(4): 724–730 (in Chinese with English abstract)
- Cheng H King RL, Nakamura E, Vervoort JD, Zhou Z. 2008. Coupled Lu-Hf and Sm-Nd geochronology constrains garnet growth in ultra-high-pressure eclogites from the Dabie orogen. *Journal of Metamorphic Geology*, 26: 741–758
- Ciobanu CL, Cook NJ, Utsunomiya S, Pring A and Green L. 2011. Focused ion beam-transmission electron microscopy applications in ore mineralogy: Bridging micro- and nanoscale observations. *Ore Geology Reviews*, 42(1): 6–31
- Ciobanu CL, Wade BP, Cook NJ, Schmidt MA and Giles D. 2013. Uranium-bearing hematite from the Olympic Dam Cu-U-Au deposit, South Australia: A geochemical tracer and reconnaissance Pb-Pb geochronometer. *Precambrian Research*, 238: 129–147
- Coogan LA, Parrish RR and Roberts NMW. 2016. Early hydrothermal carbon uptake by the upper oceanic crust: Insight from in situ U-Pb dating. *Geology*, 44(2): 147–150
- Cooke DR, Baker M, Hollings P, Sweet G, Chang ZS, Danyushevsky L, Gilbert S, Zhou TF, White NC, Gemmill JB and Inglis S. 2014. New advances in detecting the distal geochemical footprints of porphyry systems: Epidote mineral chemistry as a tool for vectoring and fertility assessments. In: Kelley KD and Golden HC (eds.). *Building Exploration Capability for the 21st Century*. Colorado, USA: Society of Economic Geologists, Special Publication, 18: 127–152
- Cooke DR, Agnew P, Hollings P, Baker M, Chang Z, Wilkinson JJ, White NC, Zhang L, Thompson J, Gemmill JB, Fox N, Chen H, Wilkinson CC. 2017. Porphyry Indicator Minerals (PIMS) and Porphyry Vectoring and Fertility Tools (PVFTS): Indicators of mineralization styles and recorders of hypogene geochemical dispersion halos. In: Tschirhart V and Thomas MD (eds.). *Proceedings of Exploration 17: Sixth Decennial International Conference on Mineral Exploration*, 457–470
- Corfu F and Grunsky EC. 1987. Igneous and tectonic evolution of the Batchawana greenstone belt, Superior Province: A U-Pb zircon and titanite study. *The Journal of Geology*, 95(1): 87–105
- Corfu F and Stone D. 1998. The significance of titanite and apatite U-Pb ages: constraints for the post-magmatic thermal-hydrothermal evolution of a batholithic complex, Berens River area, northwestern Superior Province, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 2979–2995
- Courtney-Davies L, Zhu Z, Ciobanu C, Wade B, Cook N, Ehrig K, Cabral A and Kennedy A. 2016. Matrix-matched iron-oxide laser ablation. ICP-MS U-Pb geochronology using mixed solution standards. *Minerals*, 6: 85
- D'Errico ME, Lackey JS, Surpless BE, Loewy SL, Wooden JL, Barnes JD, Strickland A and Valley JW. 2012. A detailed record of shallow hydrothermal fluid flow in the Sierra Nevada magmatic arc from low- $\delta^{18}\text{O}$ skarn garnets. *Geology*, 40(8): 763–766
- Dare SAS, Barnes SJ and Beaudoin G. 2012. Variation in trace element content of magnetite crystallized from a fractionating sulfide liquid, Sudbury, Canada: Implications for provenance discrimination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 88: 27–50
- Dare SAS, Barnes SJ, Beaudoin G, Méric J, Boutroy E and Potvin-Doucet C. 2014. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita*, 49(7): 785–796
- de Haller A, Corfu F, Fontboté L, Schaltegger U, Barra F, Chiaradia M, Frank M and Alvarado JZ. 2006. Geology, geochronology, and Hf and Pb isotope data of the Raúl-Condostable iron oxide-copper-gold deposit, central coast of Peru. *Economic Geology*, 101(2): 281–310
- Deditius AP, Utsunomiya S, Ewing RC, Chryssoulis SL, Venter D and Kesler SE. 2009. Decoupled geochemical behavior of As and Cu in hydrothermal systems. *Geology*, 37(8): 707–710
- Deditius AP, Reich M, Simon AC, Suvorova A, Knipping J, Roberts MP, Rubanov S, Dodd A and Saunders M. 2018. Nanogeochemistry of hydrothermal magnetite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(6): 46
- Deng XD, Li JW, Zhao XF, Hu ZC, Hu H, Selby D and de Souza ZS. 2013. U-Pb isotope and trace element analysis of columbite-(Mn) and zircon by laser ablation ICP-MS: Implications for geochronology of pegmatite and associated ore deposits. *Chemical Geology*, 344: 1–11
- Deng XD, Li JW, Luo T and Wang HQ. 2017. Dating magmatic and hydrothermal processes using andradite-rich garnet U-Pb geochronometry. *Contribution to Mineralogy Petrology*, 172: 71
- Dewaele S, Henjes-Kunst F, Melcher F, Sitnikova M, Burgess R, Gerdes A, Fernandez MA, De Clercq F, Muecher F and Lehmann B. 2011. Late Neoproterozoic overprinting of the cassiterite and columbite-tantalite bearing pegmatites of the Gatumba area, Rwanda (Central Africa). *Journal of African Earth Sciences*, 61(1): 10–26
- Dill HG, Gerdes A and Weber B. 2007. Cu-Fe-U phosphate mineralization of the Hagendorf-Pleystein pegmatite province, Germany: With special reference to laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) of limonite-cored torbernite. *Mineralogical Magazine*, 71(4): 371–387
- Ding T, Ma DS, Lu JJ, Zhang RQ. 2018. Magnetite as an indicator of mixed sources for W-Mo-Pb-Zn mineralization in the Huangshaping polymetallic deposit, southern Hunan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 95: 65–78
- Dubínska E, Bylina P, Kozłowski A, Dörr W, Nejbort K, Schastok J and Kulicki C. 2004. U-Pb dating of serpentinization: Hydrothermal zircon from a metasomatic rodingite shell (Sudetic ophiolite, SW Poland). *Chemical Geology*, 203: 183–203
- Dupuis C and Beaudoin G. 2011. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Mineralium Deposita*, 46(4): 319–335
- Essex RM and Gromet LP. 2000. U-Pb dating of prograde and retrograde titanite growth during the Scandian orogeny. *Geology* 28(5): 419–422
- Field CW, Zhang L, Dilles JH, Rye RO and Reed MH. 2005. Sulfur and oxygen isotopic record in sulfate and sulfide minerals of early,

- deep, pre-main stage porphyry Cu-Mo and late main stage base-metal mineral deposits, Butte district, Montana. *Chemical Geology*, 215 (1-4): 61-93
- Fleet ME and Pan YM. 1997. Rare earth elements in apatite; Uptake from H₂O-bearing phosphate-fluoride melts and the role of volatile components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (22): 4745-4760
- Flury B. 1997. *A First Course in Multivariate Statistics*. New York: Springer, 1-175
- Frost BR, Chamberlain KR and Schumacher JC. 2001. Sphene (titanite): Phase relations and role as a geochronometer. *Chemical Geology*, 172(1-2): 131-148
- Gao ZF, Zhu XK, Sun J, Luo ZH, Bao C, Tang C and Ma JX. 2018. Spatial evolution of Zn-Fe-Pb isotopes of sphalerite within a single ore body: A case study from the Dongshengmiao ore deposit, Inner Mongolia, China. *Mineral Deposita*, 53(1): 55-65
- Gaspar M, C Knaack C, Meinert LD and Moretti R. 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 185-205
- Geisler T, Trachenko K, Ríos S, Dove MT and Salje EKH. 2003. Impact of self-irradiation damage on the aqueous durability of zircon (ZrSiO₄): implications for its suitability as nuclear waste form. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15: L597-L605
- Gregory DD, Large RR, Halpin JA, Steadman JA, Hickman AH, Ireland TR and Holden P. 2015. The chemical conditions of the Late Archean Hamersley basin inferred from whole rock and pyrite geochemistry with $\Delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ isotope analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 149: 223-250
- Gulson BL and Jones MT. 1992. Cassiterite: Potential for direct dating of mineral deposits and a precise age for the Bushveld Complex granites. *Geology*, 20(4): 355-358
- Guo CJ. 1954. *Generality on Mineral Chemistry and It's Analysis*. Beijing: Science Press, 1-153 (in Chinese)
- Guo CJ. 1959. *Mineral Chemistry of Radioactive Elements*. Beijing: Science Press, 1-304 (in Chinese)
- Guo CJ. 1965. *Mineral Chemistry of Rare Elements*. 2nd Edition. Beijing: Science Press, 1-700 (in Chinese)
- Guo J, Zhang RQ, Li CY, Sun WD, Hu YB, Kang DM and Wu JD. 2018. Genesis of the Gaosong Sn-Cu deposit, Gejiu district, SW China: Constraints from in situ LA-ICP-MS cassiterite U-Pb dating and trace element fingerprinting. *Ore Geology Review*, 92: 627-642
- Haas JR, Shock EL and Sassani DC. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems; estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4329-4350
- Han L, Huang XL, Li J, He PL and Yao JM. 2016. Oxygen fugacity variation recorded in apatite of the granite in the Dahutang tungsten deposit, Jiangxi Province, South China. *Acta Petrologica Sinica*, 32(3): 746-758 (in Chinese with English abstract)
- Han YG, Zhang SH, Pirajno F, Zhou XW, Zhao GC, Qü WJ, Liu SH, Zhang JM, Liang HB and Yang K. 2013. U-Pb and Re-Os isotopic systematics and zircon Ce⁴⁺/Ce³⁺ ratios in the Shiyaoogou Mo deposit in eastern Qinling, central China: Insights into the oxidation state of granitoids and Mo (Au) mineralization. *Ore Geology Reviews*, 55: 29-47
- Harlaux M, Romer RL, Mercadier J, Morlot C, Marignac C and Cuney M. 2018. 40Ma of hydrothermal W mineralization during the Variscan orogenic evolution of the French Massif Central revealed by U-Pb dating of wolframite. *Mineralium Deposita*, 53(1): 21-51
- Hart L, Wilkinson JJ, Armstrong RN and Araujo D. 2017. Classifying prolytic alteration in complex porphyry systems: A case study of the Oyu Tolgoi Cu-Au porphyry deposits, Southern Mongolia. In: *Proceedings of 14th Biennial Society of Geology Applied to Mineral Deposits (SGA) conference*, Quebec City, August 20-23
- Hattori K. 2018. Porphyry copper potential in Japan based on magmatic oxidation state. *Resource Geology*, 68(2): 126-137
- Hernández LB, Rabbia O M, King R W and López E L. 2002. Sulphur-rich apatite from intrusive rocks associated with the supergiant El Teniente porphyry Cu-Mo deposit, Chile. *Edinburgh: Programme with Abstract 18th General Meeting of the International Mineralogical Association*, 268
- Herwartz D, Skublov SG, Berezin AV and Mel'nik AE. 2012. First Lu-Hf garnet ages of eclogites from the Belomorian Mobile Belt (Baltic Shield, Russia). *Doklady Earth Sciences*, 443(1): 377-380
- Hinton RW, Upton BGJ. 1991. The chemistry of zircon: Variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 3287-3302
- Hoal KEO, Hoal BG, Erlank AJ and Shimizu N. 1994. Metasomatism of the mantle lithosphere recorded by rare earth elements in garnets. *Earth and Planetary Science Letters*, 126(4): 303-313
- Hoskin PWO and Schaltegger U. 2003. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. In: *Hanchar JM and Hoskin PWO (eds.). Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 33: 27-62
- Hoskin PWO. 2005. Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3): 637-648
- Hsu LC. 1976. The stability relations of the wolframite series. *American Mineralogist*, 61(9-10): 944-955
- Hu FF, Fan HR, Yang JH, Wan YS, Liu DY, Zhai MG and Jin CW. 2004. Mineralizing age of the Rushan lode gold deposit in the Jiaodong Peninsula: SHRIMP U-Pb dating on hydrothermal zircon. *Chinese Science Bulletin*, 49(15): 1629-1636
- Hu H, Lentz D, Li JW, McCarron T, Zhao XF and Hall D. 2015. Re-equilibration processes in magnetite from Iron skarn deposits. *Economic Geology*, 110(1): 1-8
- Huang JH, Chen HY, Han JS, Deng XH, Lu WJ and Zhu RL. 2018. Alteration zonation and short wavelength infrared (SWIR) characteristics of the Honghai VMS Cu-Zn deposit, Eastern Tianshan, NW China. *Ore Geology Review*, 100: 263-279
- Hughes JM and Rakovan JF. 2002. The crystal structure of apatite, Ca₅(PO₄)₃(F,OH,Cl). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1): 1-12
- Hughes JM, Ertl A, Bernhardt HJ, Rossman GR, and Rakovan J. 2004. Mn-rich fluorapatite from Austria: Crystal structure, chemical analysis, and spectroscopic investigations. *American Mineralogist*, 89(4): 629-632
- Hughes JM and Rakovan JF. 2015. Structurally robust, chemically diverse: Apatite and apatite supergroup minerals. *Elements*, 11(3): 165-170
- Imai A, Listanco EL and Fujii T. 1993. Petrologic and sulfur isotopic significance of highly oxidized and sulfur-rich magna of Mt. Pinatubo, Philippines. *Geology*, 21(8): 699-702
- Imai A. 2004. Variation of Cl and SO₃ contents of microphenocrystic apatite in intermediate to silicic igneous rocks of Cenozoic Japanese island arcs: Implications for porphyry Cu metallogenesis in the western Pacific island arcs. *Resource Geology*, 54(3): 357-372
- Jahn BM, Bertrand-Sarfati J, Morin N and Macé J. 1990. Direct dating of stromatolitic carbonates from the Schmidtsdrif Formation (Transvaal Dolomite), South Africa, with implications on the age of the Ventersdorp Supergroup. *Geology*, 18(12): 1211-1214
- Jain JC, Neal CR and Hanchar JM. 2001. Problems associated with the determination of rare earth elements of a "gem" quality zircon by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(2-3): 229-237
- Jamtveit B and Hervig RL. 1994. Constraints on transport and kinetics in hydrothermal systems from zoned garnet crystals. *Science*, 263(28): 506-507
- Jemielita RA, Davis DW and Krogh TE. 1990. U-Pb evidence for Abitibi gold mineralization postdating greenstone magmatism and metamorphism. *Nature*, 346(6287): 831-834
- Jenner FE, O'Neill HSC, Arculus RJ and Mavrogenes JA. 2010. The magnetite crisis in the evolution of arc-related magmas and the initial concentration of Au, Ag and Cu. *Journal of Petrology*, 51(12):

2445–2464

- Jugo PJ. 2009. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas. *Geology*, 37(5): 415–418
- Kirchenbaur M, Pleuger J, Jahn-Awe S, Nage, TJ, Froitzheim N, Fonseca ROC and Munker C. 2012. Timing of high-pressure metamorphic events in the Bulgarian Rhodopes from Lu-Hf garnet geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 163(5): 897–921
- Knipping JL, Bilenker L, Simon AC, Reich M, Barra R, Deditius A, Wälle M, Heinrich CA, Holtz F and Munizaga R. 2015. Trace elements in magnetite from massive iron oxide-apatite deposits indicate a combined formation by igneous and magmatic-hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 171:15–38
- Köksal S, Romer RL, Göncüoğlu MC and Toksoy-Köksal F. 2004. Timing of post-collisional H-type to A-type granitic magmatism: U-Pb titanite ages from the Alpine central Anatolian granitoids (Turkey). *International Journal of Earth Sciences*, 93(6): 974–989
- Large RR, Halpin JA, Danyushevsky LV, Maslennikov VV, Bull SW, Long JA, Gregory DD, Lounejeva E, Lyons TW, Sack PJ, McGoldrick PJ and Calver CR. 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 389: 209–220
- Li CM, Deng JF, Su SG, Li HM and Liu XM. 2010. Two stage zircon U-Pb ages of the potash altered rock in the Dongping gold deposit, Hebei Province, and their geological Implications. *Acta Geoscientia Sinica*, 31(6): 843–852 (in Chinese with English abstract)
- Li CY, Zhang RQ, Ding X, Ling MX, Fan WM and Sun WD. 2016. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 72: 313–322
- Li JW, Deng XD, Zhou MF, Liu YS, Zhao XF and Guo JL. 2010. Laser ablation ICP-MS titanite U-Th-Pb dating of hydrothermal ore deposits: A case study of the Tonglushan Cu-Fe-Au skarn deposit, SE Hubei Province, China. *Chemical Geology*, 270(1–4): 56–67
- Li KW, Zhang Q, Wang DP, Cai Y and Liu YP. 2013. LA-MC-ICP-MS U-Pb geochronology of cassiterite from the Bainiuchang polymetallic deposit, Yunnan Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(2): 203–209 (in Chinese with English Abstract)
- Li Q, Parrish RR, Horstwood MSA and McArthur JM. 2014. U-Pb dating of cements in Mesozoic ammonites. *Chemical Geology*, 376: 76–83
- Li QL, Li SG, Zheng YF, Li HM, Massonne HJ and Wang QC. 2003. A high precision U-Pb age of metamorphic rutile in coesite-bearing eclogite from the Dabie Mountains in central China: A new constraint on the cooling history. *Chemical Geology*, 200(3–4): 255–265
- Li QL, Yang YN, Shi YH and Lin W. 2013. Eclogite rutile U-Pb dating: Constraint for formation and evolution of continental collisional orogen. *Chinese Science Bulletin*, 58(23): 2279–2284 (in Chinese)
- Liati A, Gebauer D and Wysoczanski R. 2002. U-Pb SHRIMP-dating of zircon domains from UHP mafic rocks in the Rhodope zone (N' Greece): Evidence for Early Cretaceous crystallization and Late Cretaceous metamorphism. *Chem. Geol.*, 184: 281–300
- Liang HY, Campbell IH, Allen C, Sun WD, Liu CQ, Yu HX, Xie YW and Zhang YQ. 2006. Zircon Ce^{4+}/Ce^{3+} ratios and ages for Yulong ore-bearing porphyries in eastern Tibet. *Mineralium Deposita*, 41(2): 152–159
- Liang HY, Sun WD, Su WC and Zartman RE. 2009. Porphyry copper-gold mineralization at Yulong, China, promoted by decreasing redox potential during magnetite alteration. *Economic Geology*, 104(4): 587–596
- Lin SZ. 1982. A contribution to the chemistry, origin and evolution of magnetite. *Acta Mineralogica Sinica*, (3): 166–174 (in Chinese with English abstract)
- Linnen RL and Cuney M. 2005. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. In: Linnen RL and Samson IM (eds.). *Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits*. Canada: Geological Association of Canada, 45–68
- Liu YP, Li ZX, Li HM, Guo LG, Xu W, Ye L, Li CY and Pi DH. 2007. U-Pb geochronology of cassiterite and zircon from the Dulong Sn-Zn deposit: Evidence for Cretaceous large-scale granitic magmatism and mineralization events in southeastern Yunnan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 23(5): 967–976 (in Chinese with English abstract)
- Liu YP, Zhang SY and Zhang HF. 2016. Advances on mineral genesis of chlorite: A review. *Advances in Geosciences*, 6(3): 264–282 (in Chinese with English abstract)
- Loader MA, Wilkinson JJ and Armstrong RN. 2017. The effect of titanite crystallisation on Eu and Ce anomalies in zircon and its implications for the assessment of porphyry Cu deposit fertility. *Earth and Planetary Science Letters*, 472: 107–119
- Ma N, Deng J, Wang QF, Wang CM, Zhang J and Li GJ. 2013. Geochronology of the Dasongpo tin deposit, Yunnan Province: Evidence from zircon LA-ICP-MS U-Pb ages and cassiterite LA-MC-ICP-MS U-Pb age. *Acta Petrologica Sinica*, 29(4): 1223–1235 (in Chinese with English abstract)
- Mao M, Rukhlov AS, Rowins SM, Spence J and Coogan LA. 2016. Apatite trace element compositions: A robust new tool for mineral exploration. *Economic Geology*, 111(5): 1187–1222
- Marfuning AS. 1979. *Physics of minerals and inorganic materials: An introduction*. Springer-Verlag
- Marini OJ and Botelho NF. 1986. A provincia degranitos estan ferosde Gois. *Revista Brasileira de Geociencias*, 16(1): 119–131
- Marks MAW, Scharer M, Ladenburger S and Markl G. 2016. Comment on “Apatite: A new redox proxy for silicic magmas?” [*Geochimica et Cosmochimica Acta* 132 (2014) 101–119]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183: 267–270
- Meinhold G. 2010. Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Sci. Review*, 102(1–2):1–28
- Melcher F, Sitnikova MA, Graupner T, Martin N, Oberthür T, Henjes-Kunst F., Gabler E, Gerdes A, Bratz H, Davis DW and Dewaele S. 2008. Fingerprinting of conflict minerals: Columbite-tantalite (“coltan”) ores. *SGA News*, 23: 1–14
- Meng XY, Mao JW, Zhang CQ, Zhang DY and Liu H. 2018. Melt recharge, f_{O_2} -T conditions, and metal fertility of felsic magmas: Zircon trace element chemistry of Cu-Au porphyries in the Sanjiang orogenic belt, southwest China. *Mineralium Deposita*, 53(5): 649–663
- Miles AJ, Graham CM, Hawkesworth CJ, Gillespie MR, Hinton RW, Bromiley GD and EMMAC. 2014. Apatite: A new redox proxy for silicic magmas? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 132: 101–119
- Miles AJ, Graham CM, Hawkesworth CJ, Gillespie MR, Hinton RW, Bromiley GD and EMMAC. 2016. Reply to comment by Marks *et al.* (2016) on “Apatite: A new redox proxy for silicic magmas?” [*Geochimica et Cosmochimica Acta* 132 (2014) 101–119]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 183: 271–273
- Miyake Y. 1965. *Elements of geochemistry*. Tokyo: Masuzen Company Ltd., 1–302
- Moorbath S, Taylor PN, Orpen JL, Treloar P and Wilson JF. 1987. First direct radiometric dating of Archaean stromatolitic limestone. *Nature*, 326(6116): 865–867
- Mukherjee I and Large R. 2017. Application of pyrite trace element chemistry to exploration for SEDEX Style Zn-Pb deposits: McArthur Basin, Northern Territory, Australia. *Ore Geology Reviews*, 81: 1249–1270
- Mungall JE. 2002. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits. *Geology*, 30(10): 915–918
- Nadoll P, Mauk JL, Leveille RA and Koenig AE. 2015. Geochemistry of magnetite from porphyry Cu and skarn deposits in the southwestern United States. *Mineralium Deposita*, 50(4): 493–515
- Nardi LVS, Formoso MLL, Müller IF, Fontana E, Jarvis K and Lamarão C. 2013. Zircon/rock partition coefficients of REEs, Y, Th, U, Nb, and Ta in granitic rocks: Uses for provenance and mineral exploration purposes. *Chemical Geology*, 335: 1–7
- Nadoll P, Angerer T, Mauk JL, French D and Walshe J. 2014. The

- chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geology Reviews*, 61: 1–32
- Nesheim TO, Vervoort JD, McClelland WC, Gilotti JA and Lang HM. 2012. Mesoproterozoic syntectonic garnet within belt supergroup metamorphic tectonites; Evidence of Grenville-age metamorphism and deformation along Northwest Laurentia. *Lithos*, 134: 91–107
- Onuma N H, Higuchi H, Wakita H and Nagasawa H. 1968. Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth and Planetary Science Letters*, 5: 47–51
- Pan YM, Fleet ME and MacRae ND. 1993. Late alteration in titanite (CaTiSiO₅): Redistribution and remobilization of rare earth elements and implications for U/Pb and Th/Pb geochronology and nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2): 355–367
- Pan YM and Fleet ME. 2002. Compositions of the apatite-group minerals; Substitution mechanisms and controlling factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1): 13–49
- Parat F and Holtz F. 2004. Sulfur partitioning between apatite and melt and effect of sulfur on apatite solubility at oxidizing conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147(2): 201–212
- Parat F and Holtz F. 2005. Sulfur partition coefficient between apatite and rhyolite; The role of bulk S content. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150(6): 643–651
- Parat F, Holtz F and Klügel A. 2011. S-rich apatite-hosted glass inclusions in xenoliths from La Palma: Constraints on the volatile partitioning in evolved alkaline magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(3): 463–478
- Parrish RR, Parrish CM and Lasalle S. 2018. Vein calcite dating reveals Pyrenean orogen as cause of Paleogene deformation in southern England. *Journal of the Geological Society*, 175(3): 425–442
- Peng G, Luhr J and McGee JJ. 1997. Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite. *American Mineralogist*, 82(11–12): 1210–1224
- Peng ZZ. 1962. X-Ray Analysis. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese)
- Pertermann M, Hirschmann MM, Hametner K, Günther D and Schmidt MW. 2004. Experimental determination of trace element partitioning between garnet and silica-rich liquid during anhydrous partial melting of MORB-like eclogite. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem*, 5(5): 1–23
- Pi QH, Hu RZ, Xiong B, Li QL and Zhong RC. 2017. In situ SIMS U-Pb dating of hydrothermal rutile: Reliable age for the Zhesang Carlin-type gold deposit in the golden triangle region, SW China. *Mineralium Deposita*, 52(8): 1179–1190
- Pride C and Muecke GK. 1981. Rare earth element distributions among coexisting granulite facies minerals, Scourian complex, NW Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76(4): 463–471
- Prowatke S and Klemme S. 2006. Trace element partitioning between apatite and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(17): 4513–4527
- Qiu JT, Yu XQ, Santosh M, Zhang DH, Chen SQ and Li PJ. 2013. Geochronology and magmatic oxygen fugacity of the Tongcun molybdenum deposit, Northwest Zhejiang, SE China. *Mineralium Deposita*, 48(5): 545–556
- Righter K, Leeman WP and Hervig RL. 2006. Partitioning of Ni, Co and V between spinel-structured oxides and silicate melts: Importance of spinel composition. *Chemical Geology*, 227(1–2): 1–25
- Roberts NMW, Rasbury ET, Parrish RR, Smith CJ, Horstwood MSA and Condon DJ. 2017. A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10.1002/2016GC006784
- Romer RL and Wright JE. 1992. U-Pb dating of columbites: A geochronologic tool to date magmatism and ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5): 2137–2142
- Romer RL and Smeds SA. 1994. Implications of U-Pb ages of columbite-tantalites from granitic pegmatites for the Palaeoproterozoic accretion of 1.90–1.85 Ga magmatic arcs to the Baltic Shield. *Precambrian Research*, 67(1–2): 141–158
- Romer RL, Martinsson O and Perdahl JA. 1994. Geochronology of the Kiruna iron ores and hydrothermal alterations. *Economic Geology*, 89(6): 1249–1261
- Romer RL and Lehmann B. 1995. U-Pb columbite age of Neoproterozoic Ta-Nb mineralization in Burundi. *Economic Geology*, 90(8): 2303–2309
- Romer RL and Smeds SA. 1996. U-Pb columbite ages of pegmatites from Sveconorwegian terranes in southwestern Sweden. *Precambrian Research*, 76(1–2): 15–30
- Romer RL, Smeds SA and Černý P. 1996. Crystal-chemical and genetic controls of U-Pb systematics of columbite-tantalite. *Mineralogy and Petrology*, 57(3–4): 243–260
- Romer RL and Smeds SA. 1997. U-Pb columbite chronology of post-kinematic Palaeoproterozoic pegmatites in Sweden. *Precambrian Research*, 82(1–2): 85–99
- Romer RL. 2003. Alpha-recoil in U-Pb geochronology: Effective sample size matters. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145(4): 481–491
- Seman S, Stockli DF and McLean NM. 2017. U-Pb geochronology of grossular-andradite garnet. *Chemical Geology*, 460: 106–116
- Sha LK and Chappell BW. 1999. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22): 3861–3881
- Shen P, Hattori K, Pan HD, Jackson S and Seitmuratova E. 2015. Oxidation condition and metal fertility of granitic magmas: Zircon trace-element data from porphyry Cu deposits in the Central Asian Orogenic Belt. *Economic Geology*, 110(7): 1861–1878
- Simon AC, Pettke T, Candela PA, Piccoli PM and Heinrich CA. 2004. Magnetite solubility and iron transport in magmatic-hydrothermal environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4905–4914
- Smith MP, Henderson P, Jeffries TER, Long J and Williams CT. 2004. The rare earth elements and uranium in garnets from the Beinn an Dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: Constraints on processes in a dynamic hydrothermal system. *Journal of Petrology*, 45(3): 457–484
- Smith PE and Farquhar RM. 1989. Direct dating of Phanerozoic sediments by the ²³⁸U-²⁰⁶Pb method. *Nature*, 341(6242): 518–521
- Smith SR, Foster GL, Romer RL, Tindle AG, Kelley SP, Noble SR, Horstwood M and Breaks FW. 2004. U-Pb columbite-tantalite chronology of rare-element pegmatites using TIMS and Laser Ablation-Multi Collector-ICP-MS. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147(5): 549–564
- Spandler C, Hammerli J, Sha P, Hilbert-Wolf H, Hu Y, Roberts E and Schmitz M. 2016. MKEDI: A new titanite standard for in situ analysis of Sm-Nd isotopes and U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 425: 110–126
- Sun JF, Yang JH, Wu FY, Xie LW, Yang YH, Liu ZC and Li XH. 2012. In situ U-Pb dating of titanite by LA-ICPMS. *Chinese Science Bulletin*, 57(20): 2506–2516
- Sun WD, Arculus RJ, Kamenetsky VS and Binns RA. 2004. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization. *Nature*, 431(7011): 975–978
- Sun WD, Zhang H, Ling MX, Ding X, Chung SL, Zhou JB, Yang XY and Fan WM. 2011. The genetic association of adakites and Cu-Au ore deposits. *International Geology Review*, 53(5–6): 691–703
- Sun WD, Liang HY, Ling MX, Zhan MZ, Ding X, Zhang H, Yang XY, Li YL, Ireland TR, Wei QR and Fan WM. 2013. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 263–275
- Sun WD, Huang RF, Li H, Hu YB, Zhang CC, Sun SJ, Zhang LP, Ding X, Li CY, Zartman RE and Ling MX. 2015. Porphyry deposits and oxidized magmas. *Ore Geology Reviews*, 65: 97–131
- Sun WD, Li H, Ling MX, Ding X and Li CY. 2015. Magnetite crisis

- and copper gold mineralization. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(5): 895–901 (in Chinese with English abstract)
- Sun XM, Lin H, Fu Y, Li DF, Hollings P, Yang TJ and Liu ZR. 2017. Trace element geochemistry of magnetite from the giant Beiya gold-polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China and its implications for the ore forming processes. *Ore Geology Reviews*, 91: 477–490
- Takeno N. 2005. Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report 419. Japan: Geological Survey of Japan, 285
- Tardani D, Reich M, Deditius AP, Chryssoulis S, Sánchez-Alfaro P, Wrage J and Roberts MP. 2017. Copper-arsenic decoupling in an active geothermal system; A link between pyrite and fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 204: 179–204
- Tilton GR and Grunefelder M. 1968. Sphene: Uranium-lead ages. *Science*, 159(3822): 1458–1461
- Trail D, Watson EB and Tailby ND. 2011. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere. *Nature*, 480: 79–82
- Trail D, Watson EB and Tailby ND. 2012. Ce and Eu anomalies in zircon as proxies for oxidation state of magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97: 70–87
- Tomaschek F, Kennedy AK, Villa IM, Lagos M and Ballhaus C. 2003. Zircon from Syros, Cyclades, Greece: Recrystallization and mobilization of zircon during high pressure metamorphism. *Journal of Petrology*, 44: 1977–2002
- Van Westrenen W, Wood BJ and Blundy JD. 2001. A predictive thermodynamic model of garnet-melt trace element partitioning. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(2): 219–234
- Vermeesch P. 2006a. Tectonic discrimination of basalts with classification trees. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(7): 1839–1848
- Vermeesch P. 2006b. Tectonic discrimination diagrams revisited. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(6): 1–55
- Wang P, Pan ZL and Weng LB. 1982. *Systematic Mineralogy*. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese)
- Wang RC, Xie L, Chen J, Yu AP, Wang LB, Lu JJ and Zhu JC. 2011. Titanite as an indicator mineral of tin mineralizing potential of granites in the middle Nanling Range. *Geological Journal of China Universities*, 17(3): 368–380 (in Chinese with English abstract)
- Wang XJ, Liu YP, Miao YL, Bao T, Ye L and Zhang Q. 2014. In-situ LA-MC-ICP-MS cassiterite U-Pb dating of Dulong Sn-Zn polymetallic deposit and its significance. *Acta Petrologica Sinica*, 30(3): 867–876 (in Chinese with English abstract)
- Wang ZQ, Chen B and Ma XH. 2014. In situ LA-ICP-MS U-Pb age and geochemical data of cassiterite of the Furong tin deposit, the Nanling Range; Implications for the origin and evolution of the ore-forming fluid. *Chinese Science Bulletin*, 59: 2505–2519, doi: 10.1360/N972014-00078
- Whitney PR and Olmsted JF. 1998. Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems; The Willsboro-Lewis wollastonite ores, New York, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(17): 2965–2977
- Wilkinson JJ, Chang ZS, Cooke DR, Baker MJ, Wilkinson CC, Inglis S, Chen HY and Gemmel JB. 2015. The chlorite proximator: A new tool for detecting porphyry ore deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 152: 10–26
- Wilkinson JJ, Cooke DR, Baker MJ, Chang Z, Wilkinson CC, Chen H, Fox N, Hollings P, White NC, Gemmel JB, Loader MA, Pacey A, Sievwright RH, Hart LA and Brugge ER. 2017. Porphyry indicator minerals and their mineral chemistry as vectoring and fertility tools. In: McClenaghan MB and Layton-Matthews D (eds.). *Application of Indicator Mineral Methods to Bedrock and Sediments*. Toronto: Geological Survey of Canada, 67–77
- Williams-Jones AE, Migdisov AA and Samson IM. 2012. Hydrothermal mobilisation of the rare earth elements: A tale of “Ceria” and “Yttria”. *Elements*, 8(5): 355–360
- Wood BJ, Kiseeva ES and Matzen AK. 2013. Garnet in the Earth's Mantle. *Elements*, 9(6): 415–419
- Wood SA. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chemical Geology*, 88(1–2): 99–125
- Wood SA and Samson IM. 2000. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of *T*, *P*, pH, and mNaCl. *Economic Geology*, 95(1): 143–182
- Xiao B, Chen HY, Wang YF, Han JS, Xu C and Yang JT. 2018. Chlorite and epidote chemistry of the Yandong Cu deposit, NW China: Metallogenic and exploration implications for Paleozoic porphyry Cu systems in the Eastern Tianshan. *Ore Geology Reviews*, 100: 168–182
- Xu GF and Shao JL. 1979. Typomorphic features and geological significance of magnetite. *Geology and Exploration*, (3): 30–37 (in Chinese)
- Yan QH, Wang H, Qiu ZW, Wei XP, Li P, Dong R, Zhang XY and Zhou KL. 2018. Origin of Early Cretaceous A-type granite and related Sn mineralization in the Sanjiaowo deposit, eastern Guangdong, SE China and its tectonic implication. *Ore Geology Reviews*, 93: 60–80
- Yang C, Tang JX, Song JL, Zhang Z, Li YB, Sun XG, Wang Q, Ding S, Fang X, Li YB, Wei LJ, Wang YY, Yang HH, Gao K, Song Y and Lin B. 2015. Chlorite characteristic of the Naruo porphyry Cu (Au) deposit in Tibet and its geological significance. *Acta Geologica Sinica*, 89(5): 856–872 (in Chinese with English abstract)
- Yang WB, Niu HC, Sun WD, Shan Q, Zheng YF, Li NB, Li CY, Arndt NT, Xu X, Jiang YH and Yu XY. 2013. Isotopic evidence for continental ice sheet in mid-latitude region in the supergreenhouse Early Cretaceous. *Science Reports*, 3: 2732
- Yang WB, Niu HC, Shan Q, Sun WD, Zhang H, Li NB, Jiang YH and Yu XY. 2014. Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite: Implications for Zr-REE-Nb mineralization. *Mineralium Deposita*, 49(4): 451–470
- Yang YH, Wu FY, Yang JH, Mitchell RH, Zhao ZF, Xie LW, Huang C, Ma Q, Yang M and Zhao H. 2018. U-Pb age determination of schorlomite garnet by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(2): 231–239
- Ye DN. 1988. *Structural-optical Mineralogy* Beijing: Geological Publishing House, 1–230 (in Chinese)
- Ye DN and Zhang JM. 1990. Constant volumes per oxygen of the Earth's layers. *Science in China (Series B)*: 33(7): 887–896
- Yuan SD, Peng JT, Hu RZ, Li HM, Shen NP and Zhang DL. 2008. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China). *Mineralium Deposita*, 43(4): 375–382
- Yuan SD, Li HM, Hao S, Geng JZ and Zhang DL. 2010. In situ LAMC-ICP-MS U-Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province. *Mineral Deposits*, 29(Suppl. 1): 543–544 (in Chinese)
- Yuan SD, Peng JT, Hao S, Li HM, Geng JZ and Zhang DL. 2011. In situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 235–242
- Zhai W, Li ZL, Sun XM, Huang DL, Liang JL and Miao LC. 2006. SHRIMP zircon U-Pb dating of the Hetai gold deposit in western Guangdong, China and geological implications. *Geological Review*, 52(5): 690–699 (in Chinese with English abstract)
- Zhang CC, Sun WD, Wang JT, Zhang LP, Sun SJ and Wu K. 2017. Oxygen fugacity and porphyry mineralization: A zircon perspective of Dexing porphyry Cu deposit, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 206: 343–363
- Zhang DL, Peng JT, Hu RZ, Yuan SD and Zheng DS. 2011. The closure of U-Pb isotope system in cassiterite and its reliability for dating. *Geological Review*, 57(4): 549–554 (in Chinese with

English abstract)

- Zhang DQ and Lei YF. 1992. Typochemical characteristics of major ore minerals from southern Da Hinggan mountains in east Inner Mongolia. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 11(2): 166 – 177 (in Chinese with English abstract)
- Zhang H, Liang HY, Zhao Y, Ling MX and Sun WD. 2018. Investigation of the geochemical characteristics of apatite trace elements from the Yulong porphyry copper belt, Eastern Tibet. *Geochimica*, 47(1): 14 – 32 (in Chinese with English abstract)
- Zhang RQ, Lu JJ, Wang RC, Yang P, Zhu JC, Yao Y, Gao JF, Li C, Lei ZH, Zhang WL and Guo WM. 2015. Constraints of in situ zircon and cassiterite U-Pb, molybdenite Re-Os and muscovite ⁴⁰Ar-³⁹Ar ages on multiple generations of granitic magmatism and related W-Sn mineralization in the Wangxianling area, Nanling Range, South China. *Ore Geology Reviews*, 65: 1021 – 1042
- Zhang Y, Shao YJ, Zhang RQ, Li DF, Liu ZF and Chen HY. 2018. Dating ore deposit using garnet U-Pb geochronology: Example from the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit, Eastern China. *Minerals*, 8(1): 31
- Zhao ZH, Bao ZW and QiaoYL. 2010. A peculiar composite M- and W-type REE tetrad effect: Evidence from the Shuiquangou alkaline syenite complex, Hebei province, China. *Chinese Science Bulletin*, 55(24): 2684 – 2696
- Zhao ZH. 2016. *Principles of Trace Element Geochemistry*. 2nd Edition. Beijing: Science Press, 8 – 303, 421 – 443 (in Chinese)
- Zhou Q, Jiang YH, Zhao P, Liao SY, Jin GD, Jia RY and Liu Z. 2012. SHRIMP U-Pb dating and trace-element compositions of hydrothermal zircon from the Dexing porphyry copper deposit, SE China. *Economic Geology*, 107: 1507 – 1514
- Zhou HY, Sun XM, Wu ZW, Liao JL, Fu Y, Li DF, Hollings P, Liu Y, Lin H and Lin ZY. 2017. Hematite U-Pb geochronometer: Insights from monazite and hematite integrated chronology of the Yaoan gold deposit, Southwest China. *Economic Geology*, 112(8): 2023 – 2039
- Zhu QQ, Xie GQ, Li W, Zhang F, Wang J, Zhang P and Yu BF. 2014a. In situ analysis of garnets from the Jingshandian iron skarn deposit, Hubei Province, and its geological implications. *Geology in China*, 41(6): 1944 – 1963 (in Chinese with English abstract)
- Zhu QQ, Xie GQ, Jiang ZS, Sun JF and Li W. 2014b. Characteristics and in situ U-Pb dating of hydrothermal titanite by LA-ICPMS of the Jingshandian iron skarn deposit, Hubei Province. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1322 – 1338 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 陈丰, 林传易, 张慧芬, 谢洪森. 1995. 矿物物理学概论. 北京: 科学出版社, 1 – 478
- 陈光远, 黎美华, 汪雪芳, 孙岱生, 孙传敏, 王祖福, 速玉莹, 林家湘. 1984. 弓长岭铁矿成因矿物学专辑前言. *矿物岩石*, 4(2): 3 – 4
- 陈光远, 孙岱生, 殷辉安. 1987. 成因矿物学与找矿矿物学. 重庆: 重庆出版社
- 陈华勇, 韩金生. 2015. 磁铁矿单矿物研究现状、存在问题和研究方向. *矿物岩石地球化学通报*, 34(4): 724 – 730
- 郭承基. 1954. 稀有元素矿物及其化学分析法概论. 北京: 科学出版社, 1 – 153
- 郭承基. 1959. 放射性元素矿物化学. 北京: 科学出版社, 1 – 304
- 郭承基. 1965. 稀有元素矿物化学. 第2版. 北京: 科学出版社, 1 – 700
- 韩丽, 黄小龙, 李洁, 贺鹏丽, 姚军明. 2016 江西大湖塘钨矿花岗岩的磷灰石特征及其氧逸度变化指示. *岩石学报*, 32(3): 746 – 758
- 胡芳芳, 范宏瑞, 杨进辉, 万渝生, 刘敦一, 翟明国, 金成伟. 2004. 胶

- 东乳山含金石英脉型金矿的成矿年龄: 热液锆石 SHRIMP U-Pb 测定. *科学通报*, 49(12): 1191 – 1198
- 李长民, 邓晋福, 苏尚国, 李惠民, 刘新秒. 2010. 河北省东坪金矿钾质蚀变岩中的两期锆石年代学研究及意义. *地球学报*, 31(6): 843 – 852
- 李开文, 张乾, 王大鹏, 蔡伊, 刘玉平. 2013. 云南蒙自白牛厂多金属矿床锡石原位 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年代学. *矿物学报*, 33(2): 203 – 209
- 李秋立, 杨亚楠, 石永红, 林伟. 2013. 榴辉岩中金红石 U-Pb 定年: 对大陆碰撞造山带形成和演化的制约. *科学通报*, 58(23): 2279 – 2284
- 林师整. 1982. 磁铁矿物化学、成因及演化的探讨. *矿物学报*, (3): 166 – 174
- 刘隸平, 张少颖, 张华锋. 2016. 绿泥石的成因矿物学研究综述. *地球科学前沿*, 6(3): 264 – 282
- 刘玉平, 李正祥, 李惠民, 郭利果, 徐伟, 叶霖, 李朝阳, 皮道会. 2007. 都龙锡锌矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学: 滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩-成矿事件. *岩石学报*, 23(5): 967 – 976
- 马尔福宁. 1984. 矿物物理学导论. 见: 李高山译. 北京: 地质出版社
- 马楠, 邓军, 王庆飞, 王长明, 张静, 李龚健. 2013. 云南腾冲大松坡锡矿成矿年代学研究: 锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄和锡石 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年龄证据. *岩石学报*, 29(4): 1223 – 1235
- 彭志忠. 1962. X 射线分析简明教程. 北京: 地质出版社
- 孙金凤, 杨进辉, 吴福元, 谢烈文, 杨岳衡, 刘志超, 李献华. 2012. 桐石原位微区 LA-ICPMS U-Pb 年龄测定. *科学通报*, 57(18): 1603 – 1615
- 孙卫东, 李贺, 凌明星, 丁兴, 李聪颖. 2015. 磁铁矿危机与铜金热液成矿. *矿物岩石地球化学通报*, 34(5): 895 – 901
- 王汝成, 谢磊, 陈骏, 于阿朋, 王禄斌, 陆建军, 朱金初. 2011. 南岭中段花岗岩中榍石对锡成矿能力的指示意义. *高校地质学报*, 17(3): 368 – 380
- 王小娟, 刘玉平, 缪应理, 鲍谈, 叶霖, 张乾. 2014. 都龙锡锌多金属矿床 LA-MC-ICPMS 锡石 U-Pb 测年及其意义. *岩石学报*, 30(3): 867 – 876
- 王濮, 潘兆橧, 翁玲宝. 1982. 系统矿物学(上、中、下). 北京: 地质出版社
- 王志强, 陈斌, 马星华. 2014. 南岭芙蓉锡矿田锡石原位 LA-ICP-MS U-Pb 年代学及地球化学研究: 对成矿流体来源和演化的意义. *科学通报*, 59(25): 2505 – 2519
- 徐国风, 邵洁涟. 1979. 磁铁矿的标型特征及其实际意义. *地质与勘探*, (3): 30 – 37
- 杨超, 唐菊兴, 宋俊龙, 张志, 李玉彬, 孙兴国, 王勤, 丁帅, 方向, 李彦波, 卫鲁杰, 王艺云, 杨欢欢, 高轲, 宋扬, 林彬. 2015. 西藏拿若斑岩型铜(金)矿床绿泥石特征及其地质意义. *地质学报*, 89(5): 856 – 872
- 叶大年. 1988. 结构光性矿物学. 北京: 地质出版社, 1 – 230
- 叶大年, 张金民. 1989. 地球圈层氧平均体积的守恒性. *中国科学(B辑)*, (12): 1309 – 1316
- 袁顺达, 李惠民, 郝爽, 耿建珍, 张东亮. 2010. 湘南芙蓉超大型锡矿锡石原位 LA-MC-ICP-MS U-Pb 测年及其意义. *矿床地质*, 29

(增1):543-544

- 翟伟, 李兆麟, 孙晓明, 黄栋林, 梁金龙, 苗来成. 2006. 粤西河台金矿锆石 SHRIMP 年龄及其地质意义. 地质论评, 52(5): 690-699
- 张东亮, 彭建堂, 胡瑞忠, 袁顺达, 郑德顺. 2011. 锡石 U-Pb 同位素体系的封闭性及其测年的可靠性分析. 地质论评, 57(4): 549-554
- 张德全, 雷蕴芬. 1992. 大兴安岭南段主要金属矿物的成分标型特征. 岩石矿物学杂志, 11(2): 166-177
- 张红, 梁华英, 赵燕, 凌明星, 孙卫东. 2018. 藏东玉龙斑岩铜矿带磷灰石微量元素地球化学特征研究. 地球化学, 47(1): 14-32

- 赵振华, 包志伟, 乔玉楼. 2010. 一种特殊的“M”与“W”复合型稀土元素四分组效应: 以水泉沟碱性正长岩为例. 科学通报, 55(15): 1474-1488
- 赵振华. 2016. 微量元素地球化学原理. 第2版. 北京: 科学出版社, 8-303, 421-443
- 朱乔乔, 谢桂青, 李伟, 张帆, 王建, 张平, 于炳飞. 2014a. 湖北金山店大型矽卡岩型铁矿石榴子石原位微区分析及其地质意义. 中国地质, 41(6): 1944-1963
- 朱乔乔, 谢桂青, 蒋宗胜, 孙金凤, 李伟. 2014b. 湖北金山店大型矽卡岩型铁矿热液榴子石特征和原位微区 LA-ICPMS U-Pb 定年. 岩石学报, 30(5): 1322-1338